



Contribution à l'étude de la fonction de transfert air neige en régions polaires

Eric Silvente

► To cite this version:

Eric Silvente. Contribution à l'étude de la fonction de transfert air neige en régions polaires. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1993. Français. NNT: . tel-00759871

HAL Id: tel-00759871

<https://theses.hal.science/tel-00759871>

Submitted on 3 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TS 93/GRE1/0051
double

TS 93/GRE1 / 0051

DOUBLE

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

530
CNS

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GÉOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



B.U.S. GRENOBLE



D

052 108538 9

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FONCTION DE
TRANSFERT AIR NEIGE EN REGIONS POLAIRES.

Eric SILVENTE

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

(Arrêté Ministériel du 5 juillet 1984)

Spécialité : physique

Soutenue le 1^{er} Mars 1993 devant la commission d'examen composée de :

MM. Guy Perrier

Jean Louis Colin

Mme Hélène Cachier

MM. Alain Marengo

Robert Delmas

Michel Legrand

Président

Rapporteur

Rapporteur



Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement

Tel. (33) 76 82 42 00 - Fax. (33) 76 82 42 01 - Telex 38 90 00 S52 505-LGGE

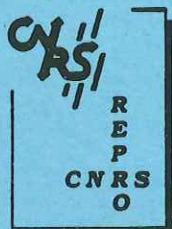
54, Rue Molière. BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

RESUME

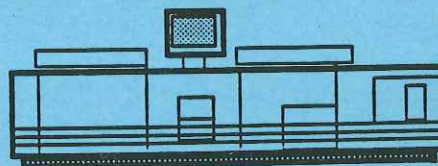
L'atmosphère des régions centrales des calottes polaires constitue un terrain privilégié pour appréhender la réponse de notre environnement atmosphérique à des phénomènes naturels globaux. Cependant, la méconnaissance des mécanismes régissant l'incorporation des impuretés dans la neige limite l'interprétation des paléodonnées chimiques extraites des carottes polaires en terme de composition chimique de l'atmosphère passée. Cette étude s'est focalisée sur le transfert air neige du nitrate, du chlore et de l'ammonium en région centrale du Groenland (Summit). Nous avons montré qu'il était possible de mesurer des espèces telles que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, présentes en été à l'état de traces gazeuses dans l'atmosphère de Summit. Nous avons montré la viabilité en régions polaires de la méthode de collecte par tubes dénudeurs enduits de fluorure de sodium. L'autre méthode de piégeage employée lors de nos prélèvements (filtres Nylon), montrait qu'elle n'était pas adaptée aux collectes effectuées en régions polaires.

Nos mesures de chlore et de nitrate ont démontré clairement que ces deux espèces étaient présentes en été sous forme gazeuse dans la troposphère de Summit. L'étude de suivis de puits et de neiges fraîches ont montré que ces deux espèces chimiques n'étaient pas incorporées avec la même efficacité au sein de la précipitation mais que leurs comportements étaient similaires une fois déposées sur le manteau neigeux.

Concernant l'ammonium présent à l'état de particule dans la troposphère de Summit, nous avons mis au point un protocole strict permettant d'effectuer des mesures correctes de cet aérosol. Nous montrons que le signal atmosphérique de l'ammonium n'est pas déformé lors de sa transcription par la précipitation et lors de l'évolution du manteau neigeux. Nous en avons déduit que la majeure partie des études atmosphériques de ces particules qui n'étaient pas cohérentes avec les mesures au sein du manteau neigeux étaient à revoir du fait de la difficulté de la mesure analytique de NH_4^+ .



Grenoble, avril 1993



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.



CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GÉOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FONCTION DE
TRANSFERT AIR NEIGE EN REGIONS POLAIRES.

Eric SILVENTE

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I

(Arrêté Ministériel du 5 juillet 1984)

Spécialité : physique

Soutenue le 1^{er} Mars 1993 devant la commission d'examen composée de :

MM. Guy Perrier	Président
Jean Louis Colin	Rapporteur
Mme Hélène Cachier	Rapporteur
MM. Alain Marengo	
Robert Delmas	
Michel Legrand	



Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement
Tel. (33) 76 82 42 00 - Fax. (33) 76 82 42 01 - Telex 38 90 00 S52 505-LGGE
54, Rue Molière. BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

TS 93 / 167

AVANT PROPOS

Si la liste des personnes que je tiens à remercier paraît longue, ce n'est pas pour cause de politesse douteuse, mais bien parce qu'elles m'ont permis, à un degré plus ou moins grand, d'effectuer mon travail dans de bonnes conditions.

Je tiens à remercier monsieur Guy Perrier, professeur à l'université Joseph Fourier, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Mr Jean Louis Colin, Mme Hélène Cachier et Mr Alain Marengo se sont montrés intéressés par ce travail en acceptant d'appartenir à mon jury. Qu'ils en soient remerciés.

Je remercie Mr Robert Delmas, directeur du LGGE pour m'avoir contacté, à ma grande surprise, ce jour de mars 1989, pour me proposer ce sujet de thèse, comme quoi le génie chimique mène à tout.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à J. Dibb, J.L. Jaffrezo et particulièrement à Paul Mayewski sans qui mes expériences de terrain n'auraient jamais pu être faites. Jay Klinck, chef de la logistique de GISP2 s'est montré particulièrement attaché à ses petits français (Claire Germain et moi). Je lui suis gré de sa gentillesse et de son humour. Merci à lui et à Paul d'être venus me chercher à ATM fin juin 91, alors que je commençais à parler aux balises pour me sentir moins seul. Je dédie ces lignes à mes jeunes compagnons de "galère", Bo, Scott et Matt (les ATM Bandits), qui ont su se montrer compréhensifs vis à vis de mon anglais. Un grand merci à Claire pour m'avoir encouragé durant toute la campagne 1990.

Robert Schoen avait une grosse responsabilité vis à vis de mes expériences (il m'a remplacé sur le terrain en 1991). Sois rassuré, Robert, tu as bien assuré.

Je tiens à remercier toute l'équipe technique du laboratoire (Alain, Laurent, Claude, Marcel, Eric ...) pour avoir supporté d'effectuer des travaux donnés toujours à la dernière minute. Guy Marec a participé à la deuxième campagne de terrain ; il a su me remuer quand et comme il le fallait.

Florent Domine et Martine de Angelis m'ont beaucoup apporté par leurs suggestions pertinentes.

François Maupetit m'a initié au joie du terrain. Grâce à lui, je sais désormais me servir d'une pelle à neige sans m'assommer. Je veux exprimer ma sympathie à tous les thésards du LGGE et en particulier à Anne, Joël et François. Ne t'en fais pas Anne, on peut apparemment faire une thèse avec trente points, la preuve. Joël, tu seras

gentil de ne plus poser de questions auxquelles je ne sais pas répondre, c'est énervant à force. Merci à toi François de m'avoir fait gagner l'open du LGGE 1992, j'ai repris confiance en moi.

Et voici le meilleur pour la fin. Michel Legrand a dirigé cette thèse. Par sa disponibilité aussi bien au laboratoire que sur le terrain, il m'a permis d'effectuer mes expériences en toute liberté en sachant me donner un coup de pouce quand je commençais à désespérer d'obtenir si peu de points de mesures. J'espère que j'ai été un disciple digne de ce nom.

Enfin, le dernier mot sera pour Mina qui m'a accompagné pendant ces trois dernières années et qui a supporté mon mauvais caractère durant six derniers mois sans se départir de son éternelle bonne humeur.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De part leurs spécificités géographiques, les régions polaires (Arctique et Antarctique) présentent un caractère remarquable pour l'étude de l'environnement atmosphérique et du climat de notre planète.

En effet, l'atmosphère des régions centrales des calottes polaires peut être considérée comme une atmosphère de "bruit de fond" à l'échelle d'un hémisphère. Ces régions constituent donc un terrain d'observations privilégié dont l'étude doit permettre d'appréhender la réponse de notre environnement atmosphérique à des phénomènes naturels globaux tels que les grandes éruptions volcaniques, les changements climatiques ou encore pour évaluer l'effet des émissions anthropiques à l'échelle d'un hémisphère.

Les régions polaires possèdent un avantage unique : les précipitations solides s'y accumulent de façon régulière et emmagasinent ainsi sur de très longues périodes de temps de multiples informations sur l'état de l'atmosphère de l'époque où elles se sont déposées. Le décryptage de ces informations chimiques archivées dans la matrice glace a ouvert depuis une dizaine d'années un champ d'investigations très large mais qui reste encore délicat du fait d'une connaissance encore trop vague de la relation liant la composition chimique de la neige à celle de l'atmosphère. Paradoxalement, c'est pourtant cette spécificité des régions polaires, l'archivage, qui a été le mieux exploitée au cours de ces dernières années. Par contre, les mesures effectuées dans l'atmosphère polaire elle-même sont jusqu'à présent restées très limitées.

L'étude des processus impliqués dans le transfert des espèces chimiques depuis la troposphère libre jusqu'à la neige profonde est extrêmement complexe, et les différents maillons sont encore très mal connus. En Antarctique, les travaux sur ce thème sont très restreints et ont concerné essentiellement une approche empirique de l'importance du dépôt sec pour le flux total de retombées et ceci pour les espèces présentes dans l'atmosphère à l'état d'aérosol. Au Groenland, un travail beaucoup plus élaboré a été initié au travers de deux programmes internationaux DGASP (Dye 3 Gas Aerosol Sampling Program) et ATM

(programme de mesures atmosphériques à Dôme Summit). Plusieurs grands axes de recherche y ont été abordés parmi lesquels :

- l'influence de la stratification de la troposphère (échange troposphère libre/couche limite) sur les concentrations observées au sol
- l'étude des différents modes de dépôt : sec, humide ou occulte (dépôt de givre ou de gouttelettes de nuage directement sur la surface enneigée)
- l'identification des différentes sources d'impuretés alimentant l'atmosphère de ces régions grâce entre autres à la modélisation du transport de masses d'air.

DGASP s'était déroulé de l'été 1988 à l'été 1989 à Dye 3 au Sud du Groenland. Avec la mise en place de deux programmes de forages profonds (américains GISP et européens GRIP) en 1989 à Dôme Summit, situé au sommet de la calotte du Groenland, un camp atmosphérique a été mis en place avec pour objectifs d'étudier la fonction de transfert "air-neige" pendant plusieurs saisons d'été successives. Ce camp situé à une trentaine de kilomètres des deux camps de forages, n'utilise que le solaire comme source d'énergie. C'est dans ce cadre international que notre travail a pris place pendant les campagnes 1990 et 1991.

Nous avons focalisé notre étude sur le transfert de nitrate, de chlore et d'ammonium depuis l'atmosphère jusqu'à la neige. Comme nous le verrons, les deux premières espèces sont majoritairement présentes dans l'atmosphère en phase gazeuse, l'ammonium étant lui exclusivement présent sous forme d'aérosols. Notre choix des espèces étudiées a été effectué d'une part en considérant les différents programmes qui avaient déjà été initiés par d'autres groupes, d'autre part pour l'intérêt géochimique propre que pouvait présenter leur étude en régions polaires. Par exemple, il avait été montré que le nitrate représente une fraction importante des impuretés de la précipitation polaire et que son étude pouvait fournir des informations clefs sur le cycle des oxydes d'azote, cycle qui contrôle fortement la capacité oxydante de l'atmosphère. Les paléodonnées de nitrate laissaient cependant suspecter que le signal atmosphérique pouvait être fortement déformé lors de son enregistrement dans la neige. L'attention portée à l'ammonium était liée au fait que l'ammoniac constitue l'une des principales espèces atmosphériques capable de neutraliser l'acidité de bruit de fond liée aux dérivés soufrés et aux oxydes d'azote. Les quelques études de ce composé en régions polaires effectuées soit à partir de la chimie des précipitations soit par mesures directes dans l'atmosphère

aboutissaient à des conclusions contradictoires concernant la capacité de ce composé à neutraliser l'acidité de l'atmosphère des hautes latitudes. Ces considérations faisaient donc clairement apparaître l'urgence d'étudier la fonction de transfert de ces espèces.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, nous avons dû effectuer un important travail analytique visant à mettre au point différentes méthodes de collecte atmosphérique, appropriées pour des études en régions polaires.

Après avoir conçu le système d'alimentation électrique, nous nous sommes attachés à abaisser la valeur des blancs. En effet, disposant d'une puissance électrique limitée, il était primordial de diminuer nos limites de détection pour pouvoir prélever les différents composés étudiés sur des intervalles de temps compatibles avec un suivi correct d'arrivées de masses d'air.

Nous avons mis en place et comparé deux techniques de collecte des fractions gazeuses du nitrate et du chlore, utilisant des tubes dits "dénudeurs" d'une part, des filtres Nylon d'autre part.

Concernant l'aérosol, nous avons surtout essayé d'améliorer les procédures postérieures aux prélèvements (stockage, transport, extraction et analyse de l'échantillon). Nos efforts ont permis d'aborder l'étude de l'ammonium en toute quiétude.

Notre première saison (été 1990) a permis de faire des tests préliminaires sur le système d'alimentation solaire et sur les techniques de prélèvements atmosphériques.

Au cours de notre seconde campagne (été 1991), nous avons effectué un suivi continu des concentrations atmosphériques de l'ammonium, du nitrate et du chlore (phase aérosol et phase gazeuse). Lorsque les conditions météorologiques s'y prêtaient, nous avons fait en parallèle, un suivi de neiges fraîches et de puits.

Nous avons pu mettre ainsi en évidence certains processus contrôlant la fonction de transfert de ces composés depuis l'atmosphère jusqu'aux premiers centimètres du manteau neigeux.

SITE DE PRELEVEMENTS

CHAPITRE I : SITE DE PRELEVEMENTS.

Les études de la composition chimique de l'atmosphère des régions polaires ont jusqu'ici surtout été menées en zones côtières des grandes calottes polaires. Les zones centrales de l'Antarctique et du Groenland ont, quant à elles, fait l'objet d'un nombre très restreint d'observations. Citons en Antarctique, le monitoring des teneurs en aérosols effectué au Pôle Sud (Cunningham et Zoller, 1981 ; Tuncel et al, 1989) dans le secteur propre réservé à cet effet, situé à quelques centaines de mètres de la station. Au Groenland, la station de Dye 3 (Sud du Groenland, voir figure 1.1) a fait l'objet d'une campagne d'observations intensives en 1988 (programme DGASP, Jaffrezo et Davidson, 1993).

Le présent programme développé à Summit (Groenland central) représente donc une étude unique menée dans un camp fonctionnant de manière autonome.

On peut noter que le Groenland central correspond à une situation particulièrement favorable pour l'étude de la fonction de transfert air neige. En effet, l'accumulation annuelle est suffisamment élevée ($25 \text{ g H}_2\text{O} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$) pour permettre un bon enregistrement des fluctuations saisonnières, avec une définition temporelle pouvant aller jusqu'à l'événement neigeux. De plus, à Summit le signal enregistré dans la neige est peu perturbé par d'éventuelles modifications physiques de la surface de la neige (fonte estivale, formation de sastrugis sous l'action du vent).

1. Le Groenland.

Le Groenland est une île de $2\,186\,000 \text{ km}^2$, couverte à plus de 80 % par une calotte polaire d'une hauteur moyenne de 2136 m (point culminant : 3200 m). Il s'étend du 60^{ème} jusqu'au 80^{ème} parallèle Nord (figure 1.1). Excentré par rapport au Pôle Nord, il est très proche de l'Europe et de l'Amérique du Nord, continents à forte densité de population. Sa situation est donc très différente de celle du continent Antarctique qui, centré sur le Pôle Sud, est cerné par l'océan. De plus, l'alternance de continents et d'océans aux hautes latitudes nord induit de fortes perturbations de la circulation zonale, ce qui entraîne un transport méridien en

provenance des moyennes latitudes. Au contraire, l'Antarctique est caractérisé par un relatif isolement lié à une circulation essentiellement zonale. Ainsi, le continent Antarctique se prête bien à l'étude de l'atmosphère naturelle et en particulier, au rôle des émissions en provenance de la biosphère marine sur la composition chimique de son atmosphère. Le Groenland est quant à lui un site privilégié pour appréhender l'impact des émissions naturelles et anthropiques d'origine continentale, sur son atmosphère.

Peu d'études concernent la météorologie locale du Groenland, du fait de l'absence de station permanente du type de celle de Pôle Sud. Quelques données proviennent de villages situés sur la côte groenlandaise (Nord, Thulé, Kato ...), où un suivi annuel de la composition élémentaire de l'aérosol a été fait pendant les campagnes SAGA (Heidam, 1984). Mais la calotte polaire et ces stations côtières sont soumises à des régimes météorologiques et climatologiques différents.

Couvrant une large bande de latitudes (23°), le Groenland a une importante influence sur la circulation atmosphérique zonale aux hautes latitudes de l'hémisphère nord (Putnins, 1970). L'hiver, le vortex polaire englobe l'Amérique du Nord et l'Eurasie. En été, il se contracte autour du pôle nord. La variation saisonnière de la position du vortex polaire conditionne le transport de masses d'air polluées en provenance des moyennes latitudes, vers le Groenland (Raatz, 1991).

2. La région de Summit.

Summit (72°40'N, 38°45'W) est situé au sommet de la calotte groenlandaise à plus de 3000 mètres d'altitude (température et pression moyennes annuelles égales à - 25 °C et 665 millibars) (figure 1.1). Deux camps de forage profond GISP et GRIP (respectivement américain et européen) ont été implantés sur ce site en 1989 et 1990. L'objectif de ces deux opérations était d'appréhender les variations de la composition chimique de l'atmosphère passée sur plusieurs centaines de milliers d'années, à partir de l'étude des archives glaciaires. L'interprétation approfondie de telles paléodonnées nécessitait une étude de la fonction de transfert près des sites de forage. Aussi, à l'initiative de chercheurs américains, un troisième site appelé camp atmosphérique (ATM) a été mis en place. Situé à 30 km des deux camps de forage (figure 1.2), il était destiné, en outre, à l'étude des processus intervenant à l'interface atmosphère neige. Les objectifs généraux des études menées à ATM sont les suivants :

- identifier et comprendre les changements de la composition chimique de l'atmosphère au centre du Groenland, en liaison avec la météorologie et les différentes sources d'impuretés,
- étudier les mécanismes d'incorporation des différentes espèces chimiques (aérosols micromiques et submicromiques, aérosols solubles et insolubles, gaz) lors de la précipitation,
- étudier les processus postérieurs au dépôt et les possibles modifications de la composition chimique du manteau neigeux superficiel.

Mis en place en 1989, ATM s'est au fil des années, ouvert à la coopération internationale (Jaffrezo et al, 1991). Ainsi, dans le cadre d'une coopération franco américaine, j'ai tout d'abord participé à la campagne de terrain 1990 longue de trois mois (du 15 mai au 15 août). En 1991, cette coopération s'est ouverte sur l'Europe, avec la reconnaissance par les instances européennes du programme ATM comme projet associé au forage profond GRIP. Un ingénieur et deux étudiants (Guy Marec, R.Shoen et moi) ont pris part à cette campagne du 15 mai au 10 septembre 1991.

En tant que participants aux campagnes de terrain, nous étions chargés de la logistique (envoi et mise en place sur le terrain) des expériences proposées par les européens. L'ensemble des études conduites à ATM est reporté dans le tableau 1.1.

3. Caractéristiques du camp ATM.

Certaines études (en particulier celles des métaux lourds et des aérosols majeurs, (voir tableau 1.1)) nécessitaient un environnement où les contaminations locales devaient être minimales. Plusieurs dispositions ont été prises à cet égard :

- présence de trois personnes, au plus, en permanence à ATM,
- Détermination des secteurs de vents dominants afin d'optimiser les durées de prélèvements sans risque de contamination,
- utilisation de l'énergie solaire car elle ne génère aucune pollution contrairement aux groupes électrogènes.

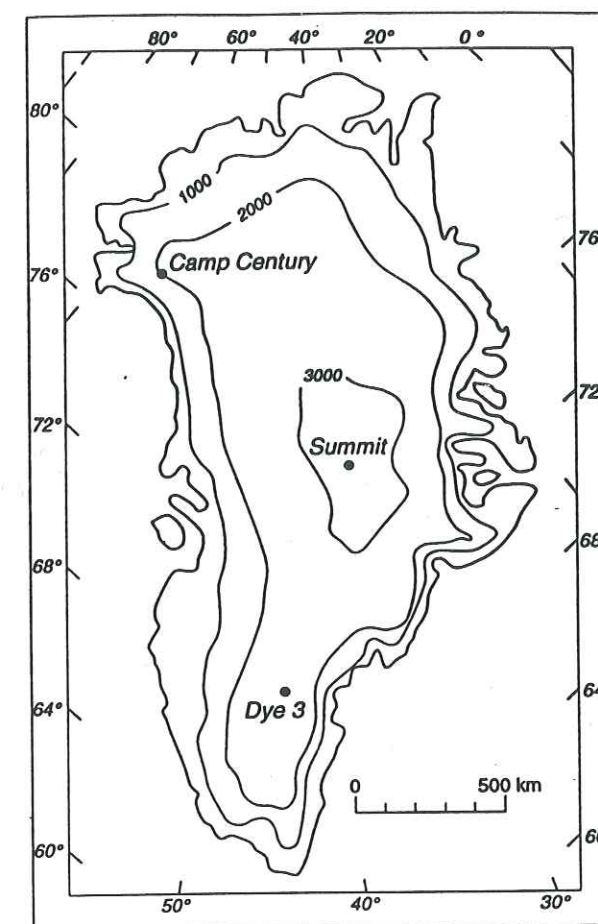


Figure 1.1. : carte du Groenland.

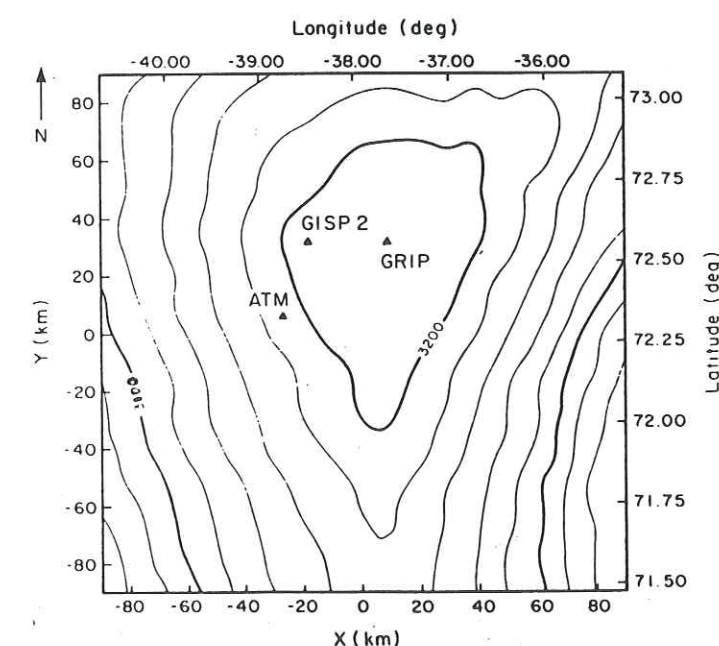


Figure 1.2. : carte de la région de Summit.

Chercheur impliqué à ATM	Espèces chimiques étudiées	Air	Neige
H. Cachier, CFR, France	carbone suie et carbone total	X	X
P. Masclet, LESAM, France	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	X	X
J. E. Dibb, Univ. New Hampshire, USA	Radioéléments (^{210}Pb , ^7Be , ^{10}Be)	X	X
R. A. Rasmussen, Oregon state university, USA	H_2 , CO , CO_2 , N_2O , CHCl_3 , CH_3 , CCl_3 , CCl_4 , Fréons.	X	
R. Borys, Desert Research Institute, USA	Etudes des cristaux de neige et chimie du givre		X
C. Davidson, J.L. Jaffrezo, Carnegie Mellon University, USA	métaux lourds, aérosols majeurs	X	X
E. Silvente, M. Legrand, LGGE, France	HNO_3 , NH_4^+ Acides organiques, NH_4^+	X	X
J.L. Colin, Université Paris 7, France	éléments crustaux, partie insoluble (fluorescence X), partie soluble (Absorbion Atomique, Chromatographie Ionique)	X	X
B. Mosher, Univ. of New Hampshire, USA	analyse des aérosols par activation neutronique	X	X
P. Grootes, Univ. of Washington, USA	$\delta^{18}\text{O}$		X
P. Mayewski, Univ. of New Hampshire, USA	ions majeurs		X
E. Salzman, Univ. of Miami, USA	MSA		X
H.W. Gäggeler, Paul Scherrer Institute, Suisse	concentration totale de l'aérosol submicromique (épiphaniomètre)	X	
C. Boutron, LGGE, France	métaux lourds		X
E. Boyle, MIT, USA	métaux lourds		X

Tableau 1.1 : chercheurs impliqués dans le programme ATM.

3.1 Disposition du camp atmosphérique.

L'infrastructure d'ATM a été mise en place en fonction de la direction des vents dominants. D'après la rose des vents (figure 1.3), le vent en été souffle surtout de sud ouest à sud est.

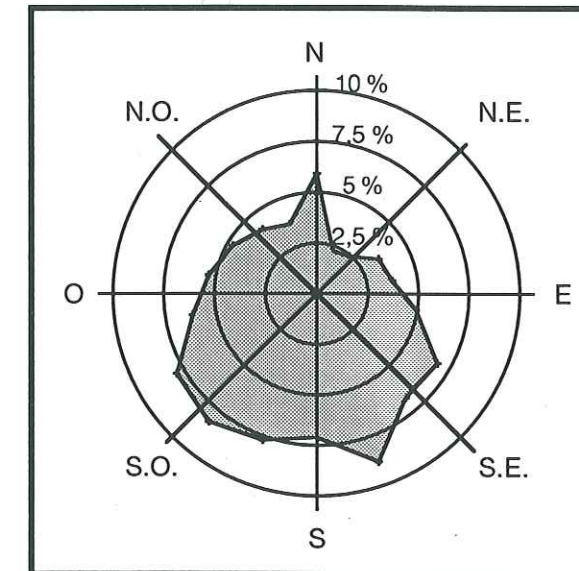


Figure 1.3 : secteurs de vent à ATM, moyennes étés 87, 88, 89, 90, 91 (données AWS, C. Stearns, communication personnelle).

ATM était divisé en trois parties : une zone de garage, une zone d'habitation et une zone de prélèvements (voir le plan simplifié en figure 1.4).

Nous stockions les caisses d'emballage du matériel et nous laissions les motoneiges dans la zone de garage. Nos skidoo ne pouvaient en aucun cas dépasser cette zone à cause de leur gaz d'échappement.

A environ 700 m au sud de cette zone de garage, nous avons installé 2 tentes personnelles et une tente cuisine. A l'aide d'un réchaud à gaz (notre seule source de chaleur), nous décongelions la nourriture préparée à GISP chaque semaine. A 600 m à l'ouest, nous avons creusé une tranchée de 2.50 m de profondeur où étaient stockés les différents échantillons.

Afin de visualiser les variations d'accumulation, cent balises avaient été plantées dans la neige, au nord de la cave de stockage. Après chaque chute de neige ou chaque événement de vent violent, nous effectuions un relevé.

Enfin, à l'extrémité ouest du camp, se trouvait le site de prélèvements atmosphériques. Nous avons creusé 2 tranchées, une américaine et une française. Elles avaient des dimensions semblables à celles de la tranchée de stockage. Un effort avait été fait pour que tous les éléments susceptibles de provoquer des contaminations, forment un secteur angulaire le plus petit possible. Ainsi, les différentes lignes de collectes atmosphériques pouvaient être disposées selon un large éventail. Les lignes américaines utilisaient un total de 7 kW de panneaux solaires.

Une zone destinée aux prélèvements dans des puits avait été délimitée à 7 km au sud est du camp. Le puits de 5 m échantillonné en 1990 a été creusé à 2 km au sud de notre campement. Les neiges fraîches étaient collectées non loin des prélèvements atmosphériques, en évitant de les contaminer.

Enfin tout déplacement entre la zone d'habitation, la forêt, les lignes de prélèvements, et même la zone de puits s'effectuaient en ski de fond.

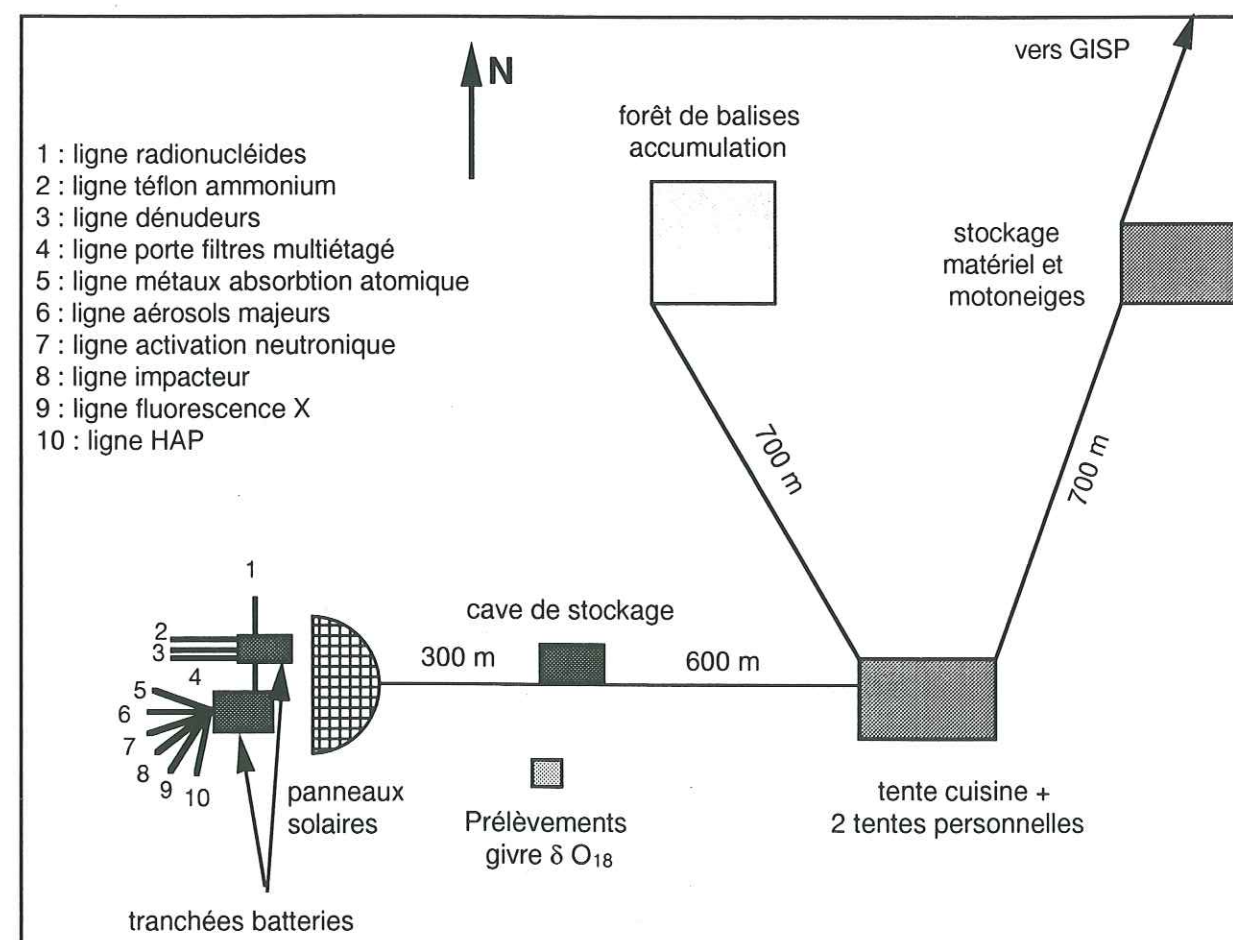


Figure 1.4 : *plan de la station ATM.*

Un laboratoire chaud a été monté à GISP en 1991 pour nous permettre d'analyser les échantillons. Il était équipé d'un chromatographe ionique, de 2 hottes à flux laminaire et d'une chaîne d'eau ultra pure Millipore. Enfin, plusieurs instruments consommant une trop grande puissance pour être implantés à ATM, ont été installés dans un secteur propre préalablement délimité autour de ce camp de forage :

- un aéthalomètre (H Cachier), permettait de mesurer la concentration totale du carbone en temps réel, par une méthode optique,
- un compteur de noyau de condensation (B. Bodhaine),
- un sondeur acoustique nous informait sur la structure de l'atmosphère et notamment sur l'épaisseur et la fréquence d'apparition des couches d'inversion.

Nous lançons un ballon tous les jours pour obtenir des données climatologiques (température, pression...) en fonction de l'altitude. Deux personnes restaient en permanence à ATM, la troisième s'occupait des expériences menées à GISP. Un roulement était effectué tous les 4 à 5 jours.

3.2 Le système d'alimentation électrique.

Afin de générer le moins possible de contaminations locales, nous avons été contraints d'utiliser l'énergie solaire (l'énergie éolienne étant une autre solution possible mais plus coûteuse). Pour des raisons de coûts et de volume de fret, nous avons limité la puissance totale de nos pompes à 250 Watts environ. Un calcul approximatif nous a permis d'évaluer le nombre de panneaux solaires et de batteries nécessaires à cette demande énergétique en tenant compte de :

- l'irradiation reçue par les modules solaires en fonction de l'ensoleillement du site et de l'inclinaison des panneaux solaires,
- la puissance des pompes,
- le temps d'autonomie souhaité pour notre système,
- la température.

Ce calcul nous avait ainsi indiqué qu'il fallait 24 panneaux solaires reliés à 6 batteries 12 V. Les modules avaient une puissance maximale unitaire de 48 Watts (12 Volts) ; ils étaient constitués de cellules à haut rendement au silicium multicristallin. En 1990, ils étaient disposés sur des supports en bois, rudimentaires qui se sont révélés peu pratiques, car en cas de vent violent, des

congères importantes se formaient. Nous devions alors déneiger nos panneaux pour éviter d'éventuels dommages. De plus, nous ne pouvions régler l'inclinaison des modules. En 1991, nous avons adopté des supports en fonte d'aluminium à inclinaison variable. Ces châssis étaient fixés à de grandes plaques de bois afin d'avoir une bonne assise sur la neige (figure 2.5). Les panneaux solaires étaient connectés deux à deux par des boîtes de connexion montées aux dos des modules. Trois boîtes de jonction mettaient en parallèle ces boîtes de connexion afin que la tension et le courant soient compatibles avec notre boîtier de régulation de charge (figure 2.6). Des diodes installées sur le circuit des boîtes de jonction nous prévenaient de toute décharge de batteries dans les panneaux lors d'une absence prolongée d'ensoleillement, protégeant ainsi les cellules photovoltaïques de toute détérioration.

Le tableau régulateur permettait d'éviter à la fois la surcharge des batteries (il en aurait découlé un dégagement contaminant d'acide), en limitant la charge et les décharges préjudiciables au temps de vie de ces batteries. Pour ne pas avoir une fréquence de basculement de régime trop élevée, la charge des batteries était coupée lorsqu'elle atteignait 31 V et elle s'enclenchait à nouveau à partir de 27 V. Les prélèvements s'arrêtaient lorsque la décharge des batteries atteignait 23,5 V. Un voltmètre nous indiquait l'évolution de la tension sur la face avant de ce tableau. Nos accumulateurs étaient constitués de batteries au plomb à électrolyte gélifié.

Connecté au régulateur, le tableau de commande des pompes était le dernier élément de notre système électrique. 3 commutateurs pouvaient adopter chacun 3 positions différentes : marche normale, marche forcée et arrêt. Un anémomètre, branché à ce tableau permettait, en cas de vent provenant d'un secteur contaminé, de couper automatiquement les pompes. En marche forcée, nous pouvions continuer les prélèvements dans n'importe quelles conditions. Ce tableau, le régulateur et nos batteries étaient placés dans notre tranchée (figure 2.7).

En fin de campagne, les batteries et les panneaux solaires n'étaient pas réexpédiés en France. Pour que les accumulateurs ne soient pas détériorés par les basses températures rencontrées en hiver, nous avons conçu un montage électrique d'hivernage. Deux panneaux solaires ont été installés sur un châssis surélevé permettant de maintenir une charge minimale dans les batteries au cours de l'hiver.

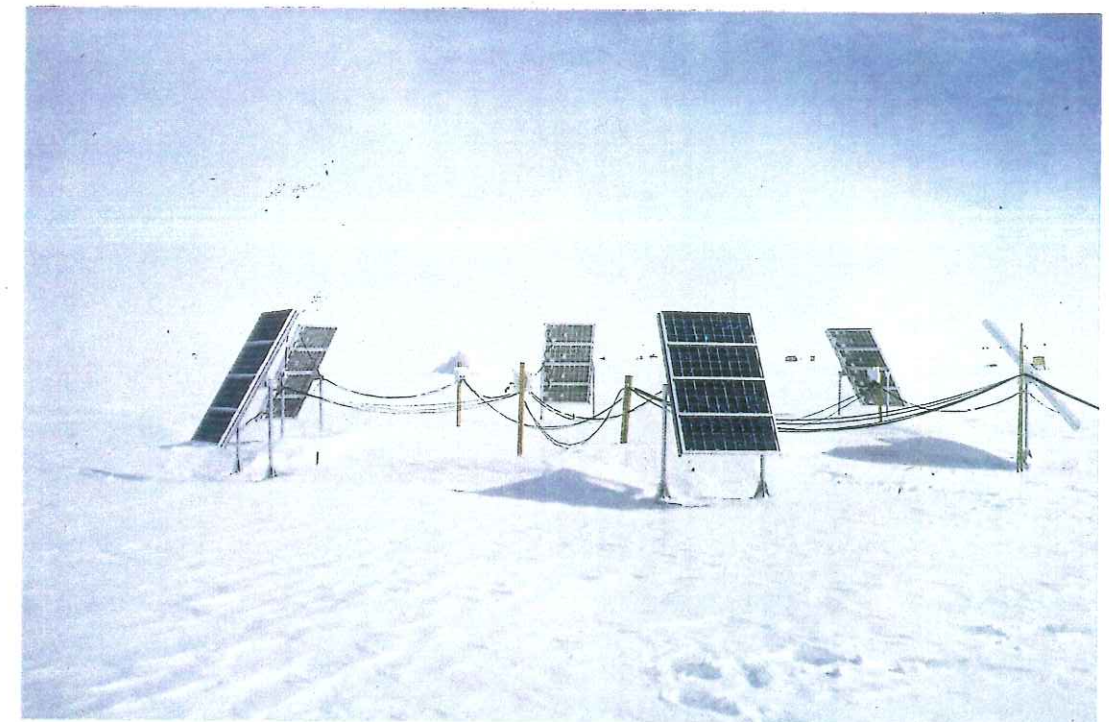


Figure 1.5 : vue d'ensemble des panneaux solaires.

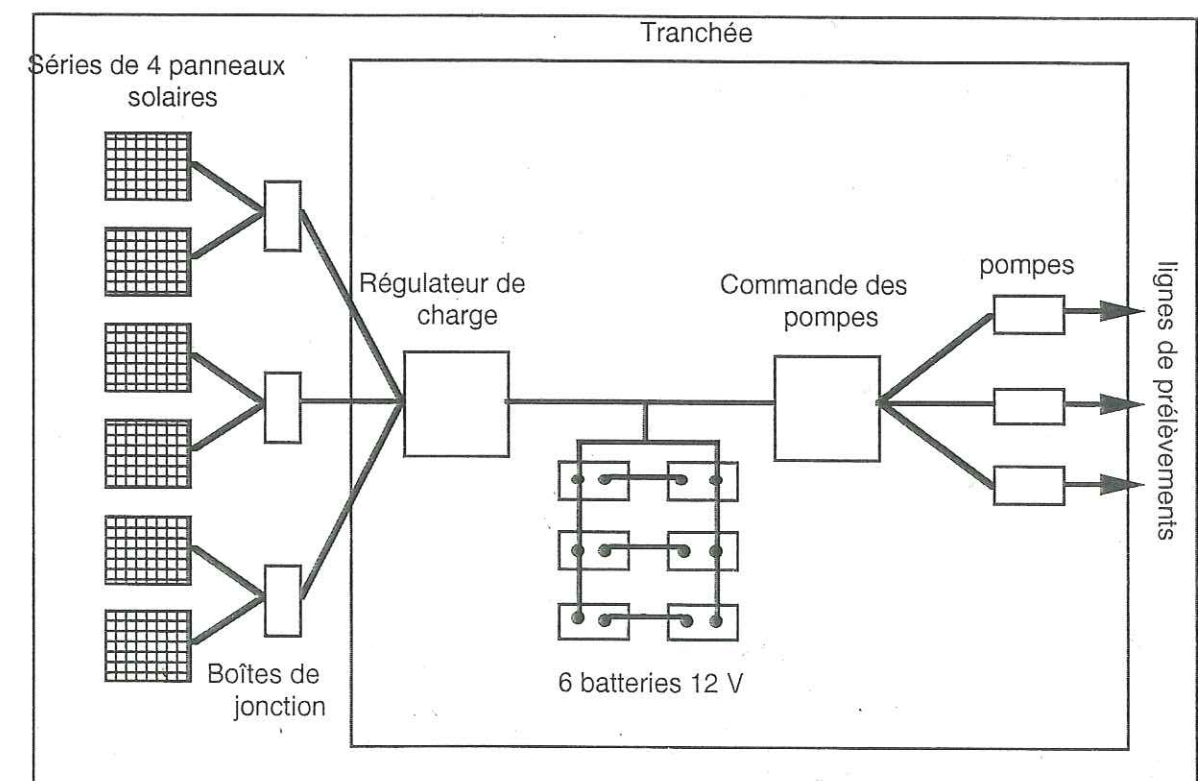


Figure 1.6 : circuit d'alimentation des pompes.



Figure 1.7. : vue de l'intérieur de notre tranchée.

3.3 Lignes de prélèvements atmosphériques.

Nous avons installé 3 lignes de collectes que nous appellerons par la suite :

- porte filtres multiétagé (ligne 1),
- "dénudeurs" (ligne 2),
- Nuclepore (ligne 3).

La ligne (1) est composée par :

- une pompe NOVAIR TF4, 24 V d'une puissance de 120W aspirant un débit de $4,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ à vide.
- un manomètre Protas différentiel de classe 2 mesurant la perte de charge causée par les filtres et les tuyaux de raccordement,
- un compteur volumétrique Gallus Schlumberger G 4,
- une vanne,
- 20 m de tubes PVC rigide de diamètre interne égale à 48 mm.

Les lignes (2) et (3) étaient semblables à la ligne (1) (figure 1.8) à quelques différences près :

- une pompe NOVAIR G08 T d'une puissance de 40W aspirant un débit de $0,96 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ à vide,
- 20 m de tubes silicone de diamètre interne égal à 13 mm.

Nous avons employé des pompes à palettes sèches (nous pouvions en effet craindre qu'une pompe à membrane subisse un dysfonctionnement au démarrage à basse température). Afin de réduire le nombre de panneaux solaires nécessaires, nous avons préféré limiter la puissance (donc le débit) des pompes et nous avons plutôt essayé d'optimiser la valeur des blancs sur nos instruments pour abaisser les seuils de détection.

Les vannes nous permettaient de régler les débits et de tester l'étanchéité de nos lignes. Cette dernière phase était mise en oeuvre après le montage de nos lignes, en obstruant les entrées d'air. Les pompes étaient ensuite mises en marche, vanne ouverte. Après avoir atteint une perte de charge importante, nous fermions la vanne, puis arrêtions la pompe. Si la pression du manomètre ne variait pas, les fuites d'air étaient négligeables. Ce problème d'étanchéité était particulièrement aigu pour la ligne (2) qui fonctionnait à un débit très faible (5 l mn^{-1}) et pour cette ligne nous testions la présence de fuite à chaque mise en route d'un nouveau prélèvement.

Il était important de vérifier la bonne marche de nos pompages toutes les 2 ou 3 heures en effectuant un relevé de volume et de perte de charge. Une fois le prélèvement terminé, le volume était ramené aux conditions standards de température et de pression (298 K, 1 atm).

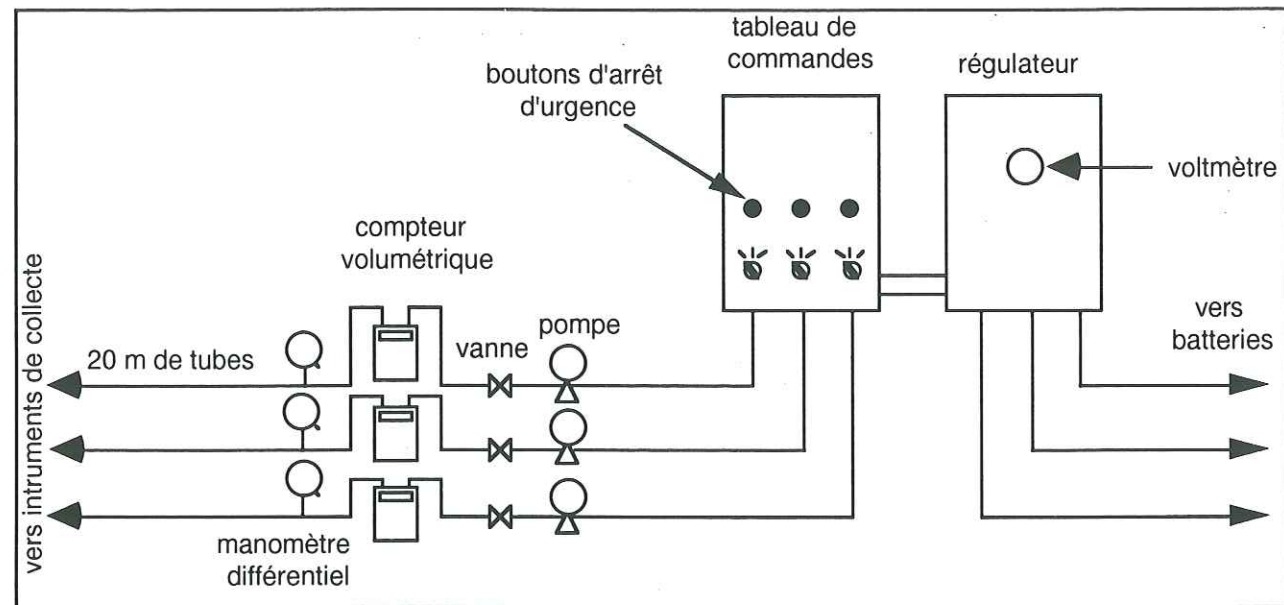


Figure 1.8 : schéma du circuit pneumatique de nos lignes de prélèvements.

3.4 Stratégie de prélèvements.

En 1990, notre objectif premier était d'effectuer une campagne d'essais. Il était en effet nécessaire de connaître avant tout la viabilité à basses températures des différents dispositifs de prélèvements utilisés. En l'absence de chromatographe ionique disponible à GISP cette année là, nos échantillons étaient analysés à GRIP par M. Legrand. Au regard des distances séparant les différents camps et des conditions météorologiques locales, il est facile de comprendre que des problèmes logistiques freinaient de manière importante le déroulement de nos expériences. Au cours de cette première saison, nous avons eu l'opportunité de participer à l'échantillonnage d'un puits de 5 m, campagne de collectes dans laquelle nous étions chargés d'étudier en particulier des espèces chimiques comme les acides organiques et l'ammonium.

En 1991, nous avons effectué des prélèvements d'une durée moyenne de 1 ou 2 jours en interrompant nos collectes si la direction du vent subissait un changement marqué et ceci afin d'individualiser le mieux possible les différents régimes météorologiques. Par vent faible ou nul, nous n'arrêtons pas nos pompes car cette situation était propice à une étude de l'évolution chimique de la couche de neige de surface ; l'interprétation des résultats nécessitait un suivi parallèle des concentrations présentes dans la couche limite troposphérique. Nous avons essayé de prélever la neige fraîche aussi souvent que possible. Malheureusement, par vent violent, il est malaisé de distinguer neige soufflée

(arrachée de la surface du manteau neigeux) et neige fraîche. Nous n'avons donc pas tenté d'échantillonner d'événements de cette nature.

Parallèlement à notre étude, nous avons pu bénéficier des données de puits échantillonnés par M. Legrand et M. De Angelis non loin de GRIP, en 1991. Après chaque chute de neige un puits de 80 à 120 cm était creusé, puis un suivi des 50 premiers cm était effectué les jours suivants.

TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES.

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES.

1. Introduction.

Depuis une quinzaine d'années, le développement d'outils analytiques de plus en plus sophistiqués a permis d'élargir le champ d'études des impuretés présentes dans l'atmosphère ou dans les précipitations. Par exemple, la chromatographie ionique a montré ses avantages pour la mesure des acides minéraux ou organiques dans les neiges et les glaces polaires, en étant capable de détecter des concentrations de l'ordre du ng.g^{-1} (Legrand et al, 1984 ; Saigne et al, 1987). Le LGGE a acquis une grande expérience dans la mesure des traces (F^- , CH_3COO^- , HCOO^- , CH_3SO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) présentes dans la neige polaire et des protocoles très stricts ont été mis en oeuvre aussi bien lors du prélèvement sur le terrain que lors de la phase finale d'analyse au laboratoire. Cette même technique a également été largement utilisée pour analyser certaines espèces solubles présentes dans l'atmosphère ; cependant, ces collectes atmosphériques ont jusqu'ici rarement été réalisées en région de bruit de fond comme le Groenland et l'Antarctique. D'après les concentrations observées dans la neige, nous pouvons supposer que les teneurs en gaz ou en aérosols de l'atmosphère de ces régions, sont un à deux ordres de grandeurs plus basses que celles habituellement mesurées aux moyennes latitudes. Pour mener à bien notre objectif, nous avons donc dû d'une part adapter les méthodes de prélèvements aux conditions polaires (basses températures, faibles concentrations), d'autre part adapter la chromatographie ionique à la mesure de traces dans des matrices chargées (enduit de tubes dénudeurs notamment).

2. Conditions de prélèvements.

L'obtention de mesures fiables dans l'atmosphère ou dans la neige nécessite de prendre des précautions à chacune des étapes qui vont du prélèvement à l'analyse.

Sur le terrain, l'opérateur doit porter une tenue propre au cours de la mise en place et de la collecte de l'échantillon :

- vêtements de salle blanche qui émettent peu de poussières,

- gants propres,
- masques anti particules,
- cagoule,
- surbottes.

Les échantillons ainsi collectés sont stockés à une température inférieure à -5°C . Leur traitement (fonte ou extraction) doit être effectué sous une hotte à flux laminaire par l'analyste portant au moins des gants propres.

3. Technique analytique : la chromatographie ionique.

L'analyse par chromatographie ionique est basée sur le principe suivant : l'échantillon étudié est injecté, à l'aide d'une seringue, dans un flux continu d'éluant (phase mobile). Les ions présents dans cet échantillon sont plus ou moins retenus sur les sites actifs de la résine échangeuse d'ions contenue dans une colonne de séparation. Puis, une colonne de suppression permet, par réaction acide base entre l'éluant et le régénérant, de diminuer la conductivité de l'éluant. A la sortie de ce système, le passage des différents ions est ensuite détecté par une cellule de conductivité électrique (figure 2.1).

Deux types de chromatographes ioniques sont disponibles dans notre laboratoire :

- les chromatographes DIONEX série 4000. Équipés d'une pompe à gradient, ils permettent d'analyser les ions à faibles et à fortes affinités, présents dans un échantillon, en une seule injection. Le temps d'analyse varie de 15 à 20 minutes suivant le type de colonne de séparation utilisé,
- un chromatographe DIONEX série 2010 i. Son fonctionnement isocratique rend son champ d'utilisation plus restreint par rapport aux chromatographes 4000. Cependant, il est amplement suffisant lorsque nous cherchons à détecter un ou deux ions d'affinité voisine.

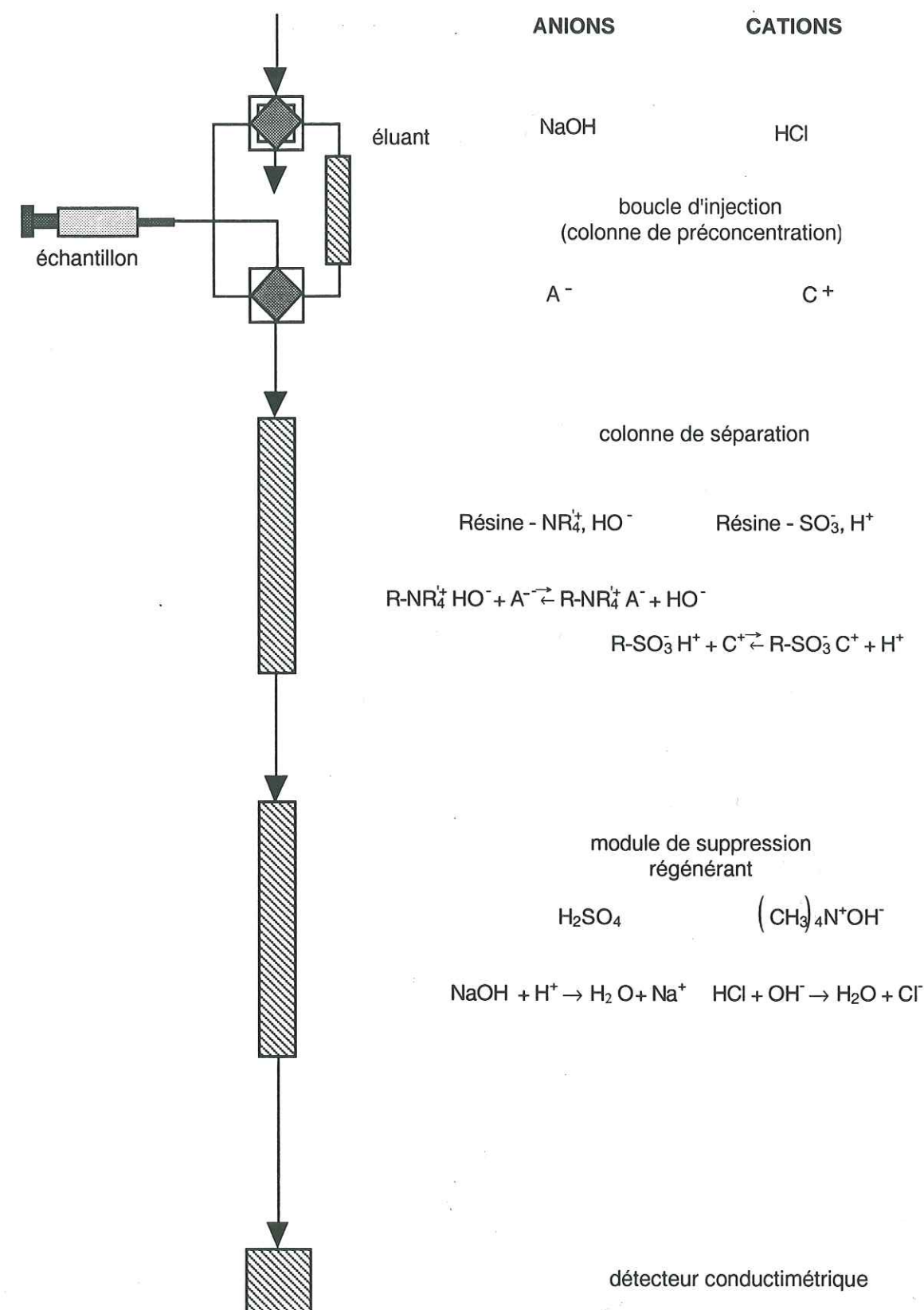


Figure 2.1. : schéma de principe de la chromatographie ionique (d'après Feniet, 1990).

4. Prélèvements de neige.

4.1. Prélèvements en puits.

L'échantillonnage d'un puits est un des meilleurs moyens pour étudier les informations contenues dans les premiers mètres du manteau neigeux, l'obtention d'une carotte de bonne qualité étant très aléatoire à ces faibles profondeurs (Legrand, 1985). Les caractéristiques de la neige (granulométrie, dureté) sont inventoriées pour chaque couche échantillonnée. La face du puits est décontaminée en raclant à l'aide d'une plaque inox, puis l'opérateur prélève l'échantillon à l'aide d'un outil en inox préalablement lavé de la manière suivante (Maupetit, 1992) :

- rinçage à l'eau ultra pure Millipore (résistivité : 18 MΩ cm),
- passage au bain ultrason remplie d'eau ultra pure,
- égouttage, en les secouant vigoureusement,
- emballage dans de la gaine en polyéthylène.

Après avoir échantillonné une couche de neige, les outils inox sont "renettoyées" en les enfonçant dans une paroi du puits qui n'a pas été en contact avec l'opérateur.

Les échantillons de neige sont stockés dans des flacons ultra propres de type SCHOTT en verre borosilicaté DURAN. Leur fermeture étanche minimise une éventuelle contamination ultérieure par les gaz ambiants présents dans l'atmosphère des laboratoires (voir paragraphe 4.3.1). Pour leur assurer une grande propreté, ils ont été nettoyés selon la procédure suivante :

- trois rinçages à l'eau primaire (résistivité : de 10 à 15 MΩ cm),
- passage pendant une heure au bain aux ultrasons rempli d'eau ultra pure,
- rinçage à l'eau ultra pure.

Leurs bouchons sont lavés suivant la procédure appliquée aux flacons en polyéthylène (Maupetit, 1992) :

- lavage à l'eau ultra pure,
- passage au four à micro-ondes,
- rinçage à l'eau ultra pure,
- nouveau passage aux micro-ondes,
- nouveau rinçage,
- égouttage.

4.2. Prélèvements de neige fraîche et de neige âgée.

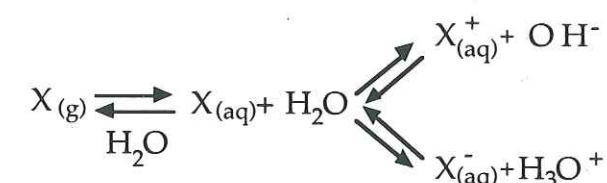
L'échantillonnage de neige fraîche permet d'étudier le taux de lessivage de l'atmosphère par une précipitation donnée. Le suivi de la couche de surface ainsi nouvellement formée nous aide à comprendre les phénomènes de vieillissement éventuel. Nous avons adopté la même procédure de prélèvement pour les neiges fraîches et les neiges âgées : l'opérateur se place face au vent ; il plante une plaque inox propre dans la neige en guise de butoir, puis il racle la neige de surface à l'aide d'un flacon SCHOTT propre.

4.3. Problèmes de contaminations.

Toute étude d'espèces chimiques présentes à l'état de trace nécessite une bonne connaissance et une grande maîtrise des phénomènes de contaminations. (les échantillons de neige peuvent être facilement contaminés lors de leur stockage ou lors de leur analyse au laboratoire.)

4.3.1. Contamination par les gaz ambiants.

De nombreux gaz, précurseurs de traces trouvées dans la neige polaire, sont présents dans l'atmosphère du laboratoire. Ils peuvent se dissoudre dans l'échantillon liquide et réagir de la manière suivante :



La probabilité de constater de telles contaminations est particulièrement élevée pour les ions NH_4^+ (Legrand et al, 1984), $HCOO^-$, CH_3COO^- (Saigne et al, 1987, Legrand et Saigne, 1988). Afin de prévenir la contamination de l'échantillon par les aérosols et par les gaz, il est donc indispensable de prendre les précautions suivantes :

- travailler sous hotte à flux laminaire,
- analyser les cations et les anions quasi simultanément,
- stocker les échantillons dans des flacons étanches et ultra propres,
- éviter les fontes et les regels répétés pour un même échantillon.

4.3.2. Contaminations par les matériaux.

Le mode de stockage des échantillons peut aussi générer des contaminations. Aussi, Feniet (1990) préconise de conserver les prélèvements de neige dans des récipients en verre plutôt qu'en plastique afin d'avoir des mesures de concentrations en acides organiques fiables. Nous avons, par conséquent, collecté nos neiges dans des flacons en verre.

4.4. Analyse.

Nous avons analysé les échantillons de neige avec les chromatographes DIONEX série 4000. Nous avons utilisé deux types de colonne pour déterminer la composition anionique : l'AS 5A et l'OMNIPAC PAK 500. L'OMNIPAC PAK 500 commercialisée en 1990, n'a été utilisée qu'à partir de 1991. Elle permettait d'avoir accès à plus de composés organiques que l'AS 5A en un temps d'analyse comparable (Legrand et al, 1993). Nous nous sommes servis de l'AS 5A uniquement pour analyser le puits échantillonné en 1990.

Les conditions chromatographiques utilisées lors de nos analyses sont décrites dans le tableau 2.1. Les figures 2.2, 2.3 et 2.4 sont des exemples de spectres obtenus avec les colonnes CS 10, AS 5A et OMNIPAC PAK 500 respectivement. Les paramètres (sensibilité, limites de détection) et les droites d'étalonnage sont indiqués respectivement dans le tableau 2.2 et en annexe 2.

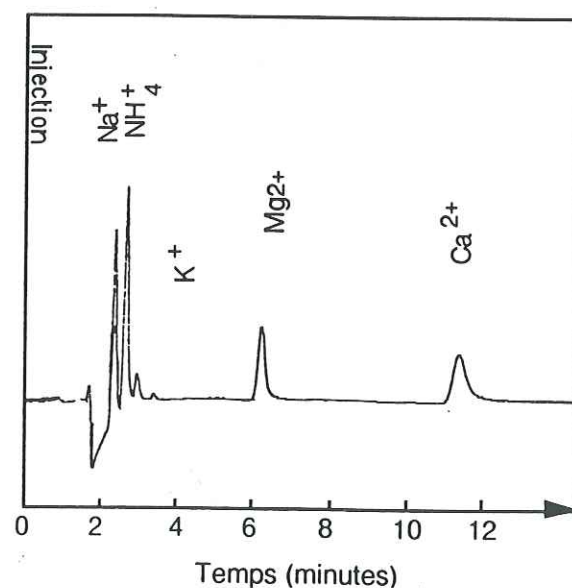


Figure 2.2. : chromatogramme obtenu avec une colonne CS10 .
cations de gauche à droite: Na^+ : 4 ng/g, NH_4^+ : 4 ng/g,
 K^+ : 1 ng/g, Mg^{2+} : 2 ng/g, Ca^{2+} : 4 ng/g.

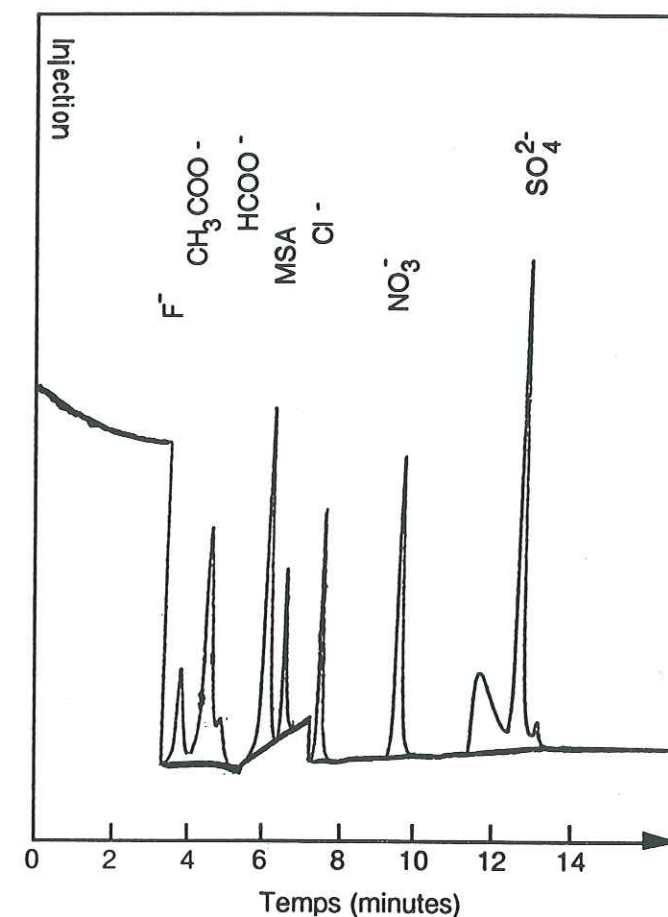


Figure 2.3. : chromatogramme obtenu avec une colonne AS5A
Anions de gauche à droite : F^- : 0,8 ng/g, CH_3COO^- : 10 ng/g, HCOO^- : 6 ng/g,
MSA: 4 ng/g, Cl^- : 20 ng/g, NO_3^- : 60 ng/g, SO_4^{2-} : 80 ng/g.

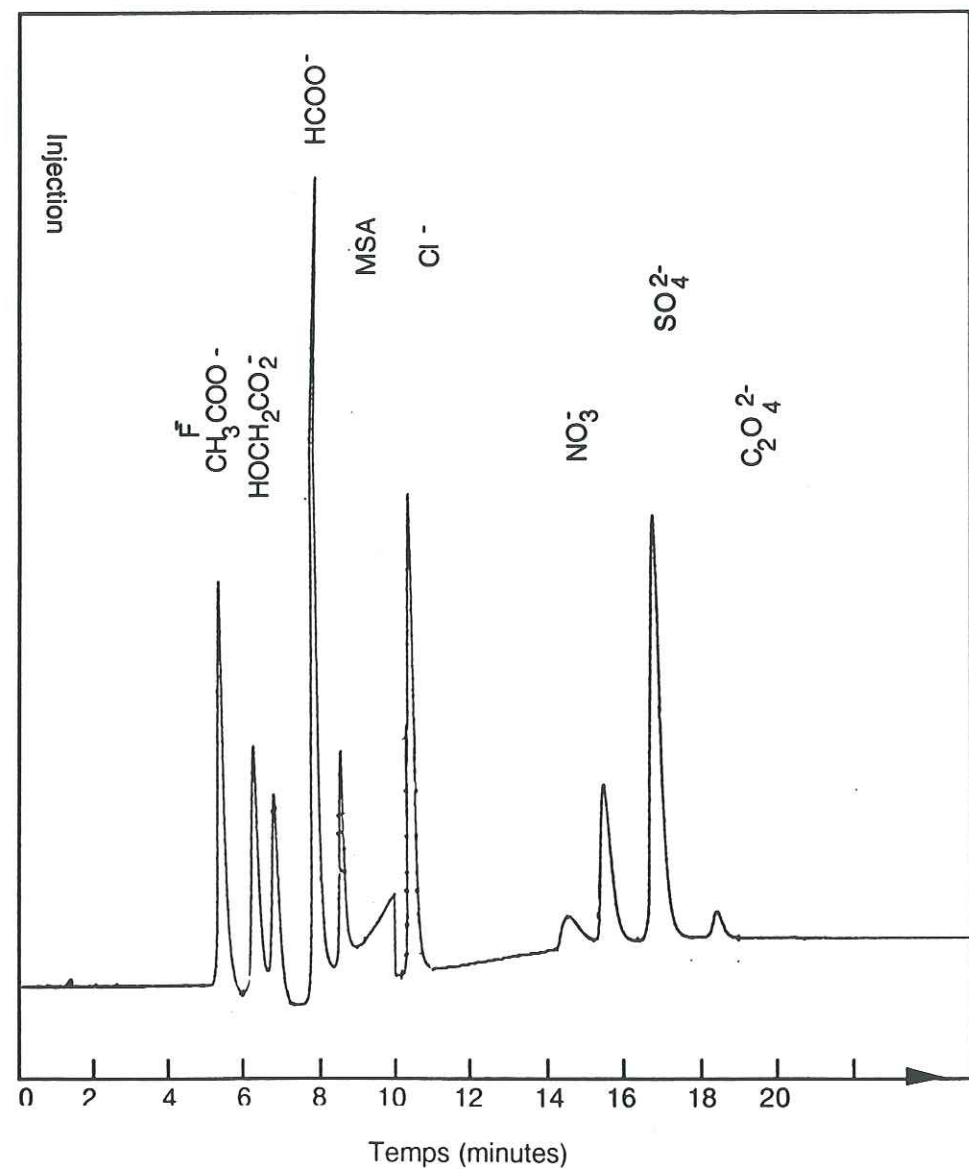


Figure 2.4 : chromatogramme obtenu avec une colonne OMNIPAC PAK500
Anions de gauche à droite : F⁻ :1,5 ng/g, CH₃COO⁻ : 6 ng/g, CH₂OHCO₂⁻ : 4,5 ng/g,
HCOO⁻ : 6 ng/g, MSA : 3 ng/g, Cl⁻ : 30 ng/g, NO₃⁻ : 30 ng/g, SO₄²⁻ : 60 ng/g, C₂O₄²⁻
: 4,5 ng/g.

	ANIONS		CATIONS
	F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ SO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HOCH ₂ CO ₂ ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ SO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺
Colonne de séparation	AS 5A 4 X 250 mm	OMNIPAC PAK 500 4 X 250 mm	CS 10 4 X 250 mm
Eluant	NaOH de 0,5 à 30 mM	de 1 mM à 29 mM NaOH dans une solution 5% CH ₃ OH, 95% H ₂ O	5.6 mM D.A.P., 50 mM HCl
Débit éluant (ml mn ⁻¹)	1,8	1	1
Colonne de préconcentration	TAC 1	TAC 1	TCC 1
colonne de neutralisation	AMMS	AMMS	CMMS 2
Régénérant	25 mM H ₂ SO ₄	25 mM H ₂ SO ₄	80 mM TMAOH
Mode d'écoulement du régénérant	5 psi d'He	5 psi d'He	10 psi d'He
Volume d'injection (ml)	5	5	2,5

Tableau 2.1. : conditions d'analyse des anions et des cations sur les
chromatographes DIONEX séries 4000.
DAP : Acide diaminopropionique,
TMAOH : Hydroxyde de tétraméthylammonium.

	Gamme d'étalonnage		Erreur moyenne		Limite de détection	
	AS 5A	PAK500	AS 5A	PAK500	AS 5A	PAK500
F ⁻	0,1 - 1,8	0,1 - 1,8	± 0,03	± 0,02	0,05	0,02
CH ₃ COO ⁻	1,2 - 22,5	1,2 - 22,5	± 0,5	± 0,5	0,6	0,6
HOCH ₂ CO ₂ ⁻	-	0,25 - 4,5	-	± 0,2	-	0,2
HCOO ⁻	1 - 16	1 - 16	± 0,15	± 0,3	0,2	0,2
CH ₃ SO ₃ ⁻	0,5 - 9	0,5 - 9	± 0,1	± 0,2	0,25	0,25
Cl ⁻	2,5 - 45	2,5 - 45	± 0,3	± 0,25	0,5	0,5
NO ₃ ⁻	7,5 - 135	7,5 - 135	± 1	± 2	1,5	1,5
SO ₄ ²⁻	10 - 180	10 - 180	± 3	± 0,2	1,5	1,5
C ₂ O ₄ ²⁻	-	0,5 - 4,5	-	± 0,15	-	0,5
Na ⁺	0,5 - 40		± 0,6		0,2	
NH ₄ ⁺	0,5 - 40		± 0,6		0,3	
K ⁺	0,12 - 10		± 0,3		0,25	
Mg ²⁺	0,25 - 20		± 0,3		0,2	
Ca ²⁺	0,5 - 40		± 0,8		0,5	

Tableau 2.2 : gamme d'étalonnage, erreurs moyennes et limites de détection pour les espèces étudiées (unité : ng/g).

5. Prélèvements atmosphériques.

Jusqu'à aujourd'hui, la composition chimique de la troposphère polaire n'a été que partiellement appréhendée au travers d'études portant sur la phase aérosol (Cunningham et Zoller, 1981 ; Davidson et al, 1981, 1985 ; Heidam, 1984 ; Wagenbach et al, 1988 ; Barrie et al, 1989 ; Savoie et al, 1992). Or, à partir de l'étude du bilan ionique des précipitations polaires, Legrand et Delmas (1986) montraient que le nitrate, anion majeur de la neige polaire, provenait essentiellement de l'acide nitrique, composé présent à l'état gazeux dans l'atmosphère. De même, l'observation de chlorure présent en excès par rapport à l'eau de mer dans la précipitation polaire pouvait être mise en relation avec la présence dans l'atmosphère d'acide chlorhydrique (Legrand et Delmas, 1988). Jusqu'ici aucune mesure troposphérique n'est venue corroborer ces affirmations. En effet, si le suivi atmosphérique d'HNO₃ et d'HCl est largement développé aux moyennes et aux basses latitudes, aucune des techniques de collecte d'HNO₃ et d'HCl n'a été testée dans les conditions climatologiques propres aux régions polaires : basse température, faible taux d'humidité relative.

5.1. Prélèvements de HNO₃ gazeux.

5.1.1. Revue des méthodes de prélèvements.

Les premières concentrations atmosphériques d'HNO₃ ont été mesurées dans la stratosphère par spectrométrie infrarouge, à la fin des années 60 (Murcray et al, 1969). De nombreuses techniques ont été développées depuis et elles sont de deux types :

- méthodes spectrométriques : spectrométrie d'absorption, chimiluminescence,
- méthodes par piégeage : filtres imprégnés, filtres Nylon, tubes dénudeurs et chambre à brouillard.

Les conditions de prélèvements à ATM étaient telles que les méthodes de mesure d'HNO₃ adoptées devaient répondre aux critères suivants :

- facilité de montage in situ,
- consommation électrique limitée,
- fonctionnement à basse température,
- accès simultané à la composition chimique de la phase gazeuse et de la phase aérosol.

Les méthodes spectrométriques ne répondaient pas à ces exigences. Ne connaissant pas l'efficacité des deux méthodes de piégeage dans les conditions polaires, nous avons choisi de mettre en place les tubes dénudeurs et les filtres Nylon. Avec les conseils de Puxbaum et Winiwarter (Institute of Analytical Chemistry, Technical University of Vienna, Autriche) qui ont une grande expérience des collectes de gaz par tubes dénudeurs (Rosenberg et al, 1988), nous avons pu faire usiner très rapidement des tubes à géométrie appropriée par un verrier.

5.1.2. Prélèvements de HNO₃ par tubes dénudeurs.

5.1.2.1. Principe et théorie.

Un tube dénudeur exploite les différences de diffusivités entre gaz et aérosols. C'est un tube dont la paroi interne est enduite d'un parfait absorbant pour les gaz étudiés. Pour un écoulement laminaire, l'aérosol est seul entraîné par le courant gazeux jusqu'à un porte filtre supportant un filtre Téflon (Payrissat et al, 1984). Les tubes dénudeurs sont soit en verre (c'est notre cas), soit en inox. La figure 2.5 est une représentation schématique d'une ligne classique de prélèvement par

dénudeurs. Sur ce schéma, les tubes sont disposés verticalement, le dépôt de particules par gravité sur les parois étant ainsi minimisé.

Le paramètre principal qui caractérise un prélèvement atmosphérique est son efficacité que l'on définit par la relation 2.1 :

$$E \text{ (en \%)} = (C_0 - C_i) / C_0 \times 100 \quad (2.1)$$

où C_0 est la concentration à l'entrée du tube de l'espèce diffusante,
 C_i est la concentration à la sortie du tube.

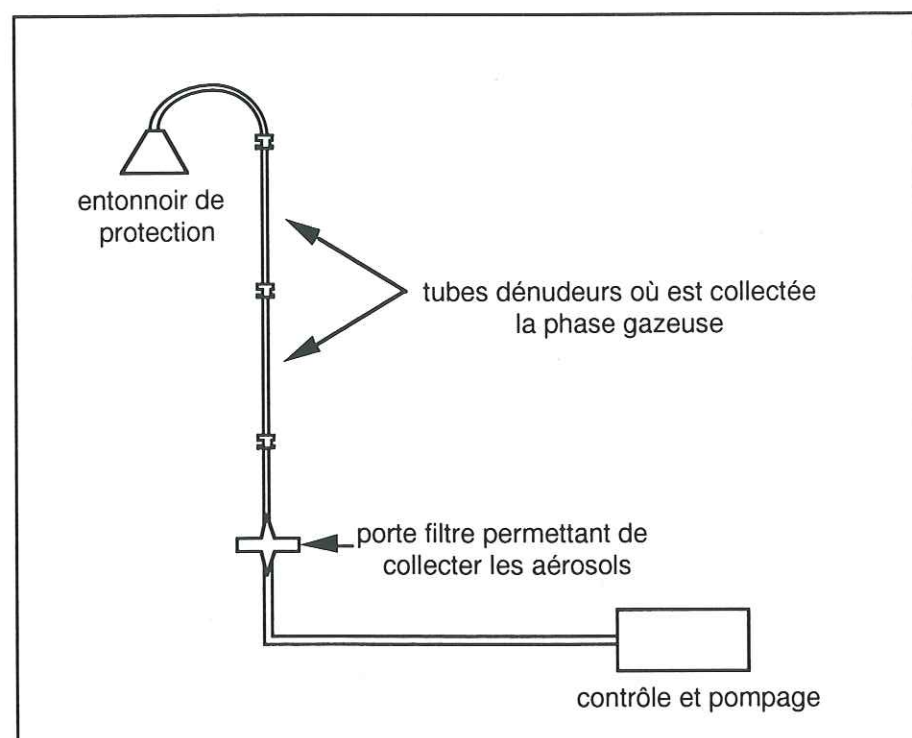


Figure 2.5. : exemple de ligne de prélèvement avec des tubes dénudeurs.

Gormley et Kennedy (1949) ont résolu l'équation de continuité (2.2) appliquée à la diffusion d'un gaz dans un tube cylindrique en écoulement laminaire :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial z} (u c) = 0 \quad (2.2)$$

où D est le coefficient de diffusion du gaz,

C est la concentration au point de coordonnées cylindriques (r, θ, z)

$$u = \frac{2Q}{\pi R^4} (R^2 - r^2) \quad \begin{array}{l} Q \text{ est le débit du flux d'air traversant le tube,} \\ R \text{ est le rayon du tube.} \end{array}$$

Afin de résoudre l'équation (2.2), ils émettent les hypothèses suivantes :

- le flux de gaz est laminaire,
- les chocs des molécules de gaz sur la paroi du tube sont inélastiques : toute molécule de gaz atteignant la paroi du tube est absorbée par l'enduit du tube. $C_{\text{gaz}} = 0$ pour $r = R$.
- $C = C_0$ pour $z=0$.

La solution (2.3) de l'équation aux dérivées partielles (2.2) est appelée équation de Gormley Kennedy :

$$C_i / C_0 = 0,8191 \exp(-7,314 x^*) + 0,0975 \exp(-44,61 x^*) + 0,0925 \exp(-113,93 x^*) \quad (2.3)$$

où $x^* = \pi l D / (2Q)$ avec l : longueur du tube dénudeur.

L'efficacité du prélèvement du tube dénudeur dépend donc du débit du flux gazeux, de la longueur du tube et du coefficient de diffusion du gaz. D'après l'équation (2.3), pour obtenir une efficacité correcte à l'aide d'un tube d'une dizaine de cm, il faut pomper à un débit de l'ordre du cm^3s^{-1} (Possanzini et al, 1983). A partir de cette constatation, ces auteurs ont adopté une nouvelle géométrie pour leurs tubes dénudeurs : les tubes annulaires. Ils sont constitués de deux cylindres coaxiaux de même longueur. Le flux d'air s'écoule dans l'espace séparant les deux cylindres.

Winiwarter (1989) a résolu l'équation (2.2) dans le cas de cette géométrie. Il émet les mêmes hypothèses que Gormley et Kennedy et suppose que la concentration du gaz est nulle sur la paroi du cylindre interne. Il obtient ainsi la relation (2.4) :

$$C_i / C_0 = B_0(k) \exp(-\beta_0^2(k)X) + B_1(k) \exp(-\beta_1^2(k)X) + B_2(k) \exp(-\beta_2^2(k)X) + \dots \quad (2.4)$$

où $k = d_i / d_0$ avec d_i : diamètre du cylindre intérieur,
 d_0 : diamètre du cylindre extérieur.

$$\text{et } X = \frac{\pi l D (d_0 + d_i)}{2(d_0 - d_i)Q}$$

Les valeurs de B_n et β_n sont indiquées dans le tableau 2.3. L'efficacité des tubes annulaires est fonction des mêmes paramètres que dans le cas de tubes creux, auxquels s'ajoute le rapport d_i/d_0 .

Pour être rigoureux, il serait nécessaire d'inclure dans le modèle de Winiwarter, un domaine de validité. En effet, l'hypothèse selon laquelle aucune molécule de gaz ne rebondit sur la paroi, prête à discussion. Aussi, Murphy et Fahey (1987) tiennent compte du niveau de probabilité de réaction sur la paroi du tube dénudeur. A des fins de simplification, nous nous sommes servi du modèle de Winiwarter pour déterminer les conditions d'utilisations de nos tubes dénudeurs.

k	0	0.05	0.1	0.25	0.5	0.667	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	1
b_0	2.704	3.493	3.61	3.765	3.851	3.872	3.878	3.88	3.882	3.883	3.884	3.883
b_1	6.678	7.906	8.086	8.315	8.436	8.465	8.473	8.478	8.479	8.48	8.481	-
b_2	10.68	12.31	12.56	12.87	13.03	13.07	13.08	13.09	13.09	13.09	13.09	13.09
b_3	-	16.71	17.02	17.42	17.63	17.68	17.70	17.70	17.71	17.71	17.71	-
B_0	0.819	0.879	0.889	0.9	0.908	0.91	0.91	0.91	0.911	0.911	0.911	0.91
B_1	0.097	0.036	0.026	0.012	0.003	0.001	0.001	0.	0	0	0	-
B_2	0.032	0.044	0.046	0.050	0.052	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053	0.053
B_3	-	0.006	0.005	0.002	0.001	0	0.	0.	0	0.	0.	0.

Tableau 2.3 : Valeur de B_n et β_n (d'après Winiwarter, 1989).

5.1.2.2. Choix de l'enduit absorbant.

De nombreux enduits sont utilisés pour absorber HNO_3 et HCl sur les parois des tubes dénudeurs. Le choix du revêtement est imposé par la sélectivité d'absorption de l'enduit et la par méthode analytique choisie. Dans le tableau 2.4, nous donnons quelques exemples d'enduits utilisés ainsi que l'outil analytique employé.

Références	Enduit	technique d'analyse
Braman et al, 1982	WO_3	détecteur NO
Lewin et al, 1984	K_2CO_3	chromatographie ionique
Ferm, 1986	Na_2CO_3	chromatographie ionique
Duhram et al, 1987	Nylon	chromatographie ionique
Rosenberg et al, 1988	NaF	chromatographie ionique
Keuken et al, 1988	HCOOH	chromatographie ionique
Tanner et al, 1989	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	chimiluminescence

Tableau 2.4 : exemples de revêtements et de méthodes d'analyse pour les prélèvements de HNO_3 .

5.1.2.3. Dimensions et conditions de prélèvements des tubes dénudeurs.

Nous avons utilisé les tubes dénudeurs mis au point par Rosenberg et al (1988). Les caractéristiques géométriques sont données sur la figure 2.6. NaF est l'enduit absorbant pour HNO_3 et HCl . L'efficacité expérimentale de ces tubes est de 96.7 % lorsque le débit est de 9 l mn^{-1} , la température et la pression étant égale à 298 K et 1 atm (Rosenberg et al, 1988). Pour calculer l'efficacité théorique de ces tubes dans les conditions atmosphériques d'ATM, nous avons déterminé quels étaient les paramètres qui variaient avec la température et la pression. Il s'agit du coefficient de diffusion et du nombre de Reynolds (il caractérise le mode d'écoulement d'un fluide).

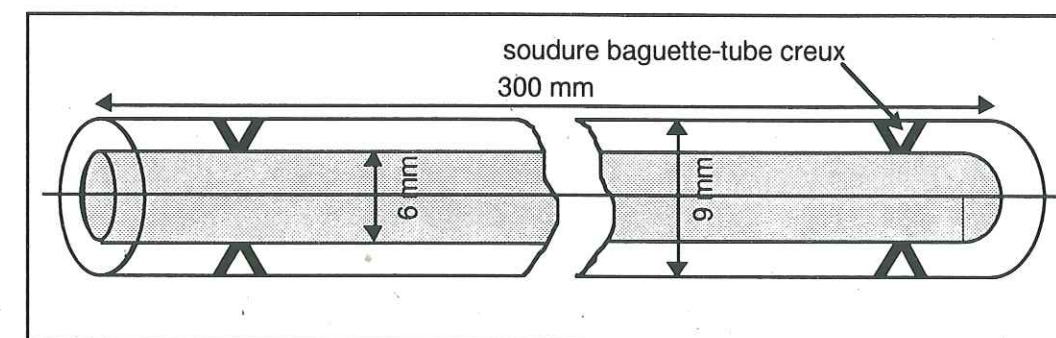


Figure 2.6. : géométrie des tubes dénudeurs utilisés pendant ATM91.

Le coefficient de diffusion D_{01} de HNO_3 dans l'air sec a été déterminé expérimentalement et empiriquement à 298 K sous 1 atm. Nous n'avons pas trouvé de valeurs expérimentales du coefficient de diffusion D_{02} de HCl dans l'air. Nous avons calculé D_{02} à partir de la relation de Bird (2.5) basée sur la théorie de Chapman-Enskog qui tient compte des forces d'interaction moléculaire (Bird et al, 1960) :

$$D_{jk} = 1,857 \cdot 10^{-7} \frac{T^{1,5}}{P \sigma_{jk}^2 \Omega_D} \left(\frac{M_j + M_k}{M_j M_k} \right)^{0,5} \quad (3.5)$$

où P : Pression (atm)

T : (°K)

$\sigma_{jk} = 0,5 \cdot (\sigma_j + \sigma_k)$ et $\sigma_{\text{HCl}} = 3,339 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{air}} = 4,082 \text{ \AA}$ d'où $\sigma_{jk} = 3,7105 \text{ \AA}$,

Ω_D : fonction potentiel de Lennard-Jones (adimensionnelle) : $\Omega_D = f(kT/\epsilon)$

k : constante de Boltzmann

$\epsilon = (\epsilon_j \cdot \epsilon_k)^{0,5}$, $\epsilon_{\text{air}} / k = 78,6 \text{ °K}$ et $\epsilon_{\text{HCl}} / k = 344,7 \text{ °K}$ d'où $\epsilon/k = 162,2 \text{ °K}$,

$\Omega_D = 1,108$

M_j, M_k : masses molaires ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), on en déduit $D_{\text{air, HCl}} = 0,156 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Nous avons indiqué dans le tableau 2.5 les valeurs des coefficients de diffusion d' HNO_3 et d' HCl dans l'air sec que nous avons trouvées dans la littérature.

Références	$D_{01} \text{ HNO}_3 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ à 25°C et sous 1 atm	$D_{02} \text{ HCl} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ à 25°C et sous 1 atm
Braman et al (1982)	0,121 _{expérimental}	0,156 _{calculée}
Duham et Stockburger (1986)	0,118 _{expérimental}	
Gilliland (1934)	0,113 _{calculée}	
Bird et al (1960)		
Wilke et Lee (1955)	0,122 _{calculée}	

Tableau 2.5. : valeurs des coefficients de diffusion de HNO_3 et de HCl dans l'air sec.

La relation empirique (2.5) établie par Bird et al (1960) permet de calculer D à une température et à une pression donnée. Les variations de W_D en fonction de la température étant négligeables, nous avons alors :

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,5} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3.6)$$

En prenant comme valeurs de D_{01} $0,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de D_{02} $0,156 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ nous avons obtenu les abaques indiquées sur la figure 2.7.

Le nombre de Reynolds est défini par :

$$Re = \frac{4Q}{\gamma \pi (d_i + d_0)} \quad \text{où } \gamma \text{ est la viscosité cinématique de l'air sec } (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}).$$

si Re est inférieur à 2100, le flux de gaz est laminaire.

D'après la figure 2.7, l'efficacité est quasiment constante dans les conditions de températures d'ATM lorsque le débit de pompage est de $5 \text{ l} \cdot \text{mn}^{-1}$. De plus, Re est inférieur à 500 dans cette gamme de températures. Nous avons donc tenté de maintenir le débit autour de cette valeur tout au long de nos prélèvements.

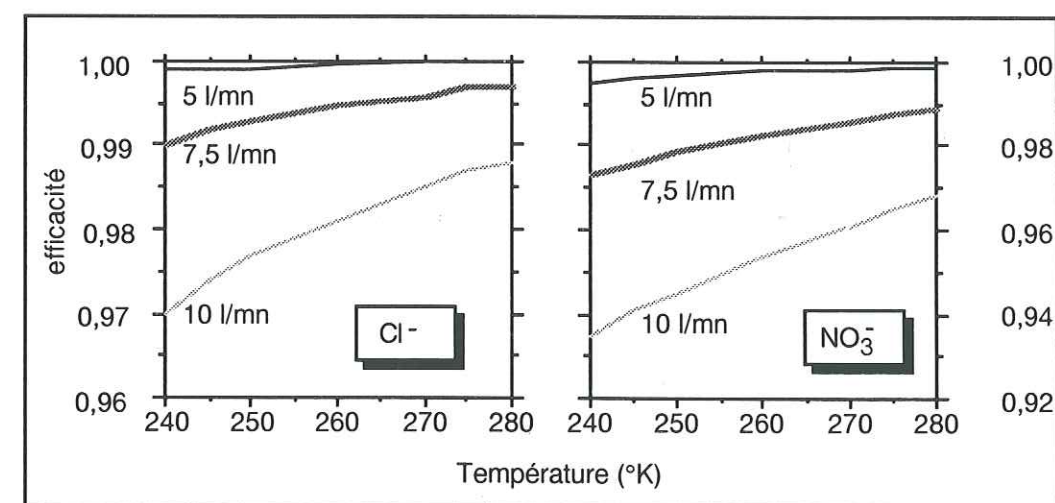


Figure 2.7 : variations de l'efficacité en fonction de la température pour différents débits.

5.1.2.4. Description des différents éléments composant la ligne dénudeurs.

La ligne dénudeurs était composée par :

- un entonnoir en Téflon qui protégeait les tubes des précipitations,
- un tube Téflon de 20 cm de diamètre,
- 4 systèmes de connexion qui reliaient les tubes annulaires de manière étanche,
- de 2 tubes annulaires enduits de NaF,
- un porte filtre Millipore qui recueillait l'aérosol.

Les connexions entre deux tubes dénudeurs (figure 2.8) étaient composées :

- d'un tube à vis à double filetage en verre, de longueur 6 cm et de diamètre 15 mm (a),
- de 2 bouchons en polypropylène munis de joints silicone enrobés de Téflon (e et f),
- d'un cylindre Téflon de 6 cm de longueur et de diamètre interne 11 mm (d). Un appendice (c) situé à mi-longueur de ce manchon, faisait office de butée pour les dénudeurs et empêchait toute fuite d'air.

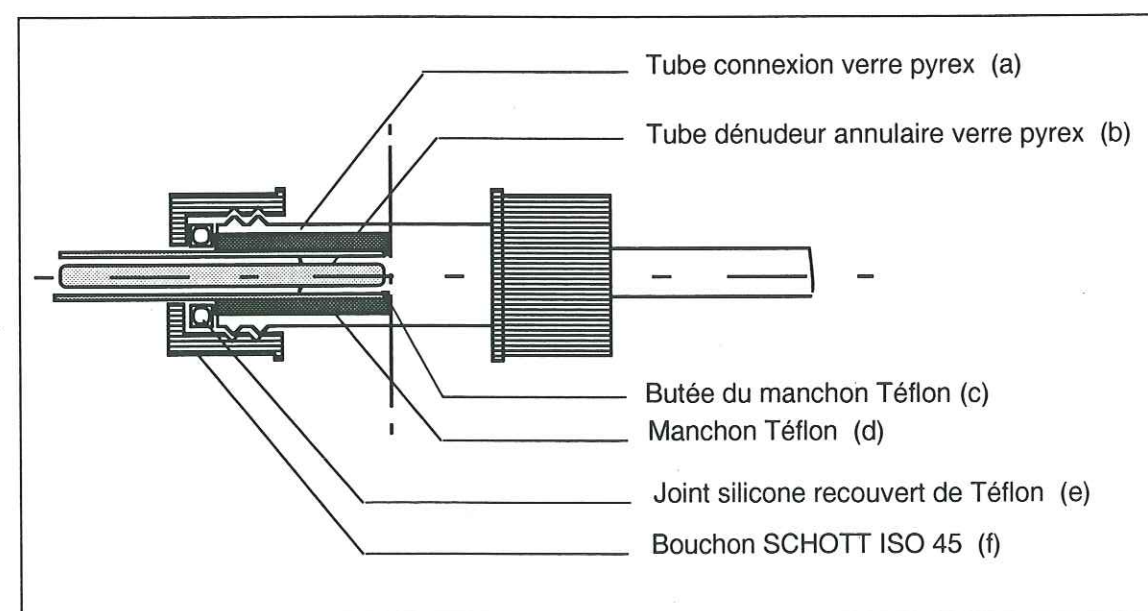


Figure 2.8 : connexion entre deux tubes dénudeurs.

L'entonnoir et le tube Téflon peuvent occasionner une perte de particules par impaction, lors du pompage. Rosenberg et al (1988) a montré que cette perte est négligeable pour les aérosols de diamètre inférieur à 5 μm , pour des débits de l'ordre de 10 l mn^{-1} . L'aérosol est recueilli sur un filtre Téflon Gelman Zefluor (diamètre de pore : 1 μm), supporté par un porte filtre Millipore (figure 2.9).

5.1.2.5. Préparation des tubes dénudeurs.

Les tubes dénudeurs et la partie en verre des connexions sont nettoyés de la même manière que les flacons SCHOTT (voir paragraphe 4.1). Les manchons Téflon, les bouchons et les joints silicone sont lavés selon la procédure appliquée aux flacons en polyéthylène. Pour enduire le dénudeur de NaF de manière homogène, il est nécessaire que le tube soit très propre avec le meilleur état de surface possible. A cet égard l'utilisation du bain ultrasons s'est révélée parfaitement adéquate. L'opération d'enduction se déroule de la manière suivante :

- préparation d'une solution de NaF 0.05 M 1:1 H_2O , CH_3OH ,
- rinçage d'un tube dénudeur à l'eau ultra pure,
- pose d'un morceau de film plastique PARAFILM propre sur une extrémité du tube,
- injection de 3 ml de solution NaF 0.05 M,
- pose d'un second bout de parafilm propre sur l'autre extrémité du tube,
- manipulation du tube de manière à obtenir un enduit uniforme sur la paroi interne du tube,
- vidage de la quantité du NaF en excès.

Une fois ces étapes terminées, le tube est placé à l'extrémité d'une ligne de séchage (figure 2.10) composée par :

- une bouteille d'azote ou un compresseur,
- un piège à humidité rempli de gel de silice,
- un piège à charbons actifs qui élimine en partie les contaminants organiques,
- un filtre Whatman (porosité : 1 μm) qui collecte les particules,
- un tuyau en silicone (diamètre 12 mm) préalablement lavé à l'eau ultra pure et passé aux micro-ondes.

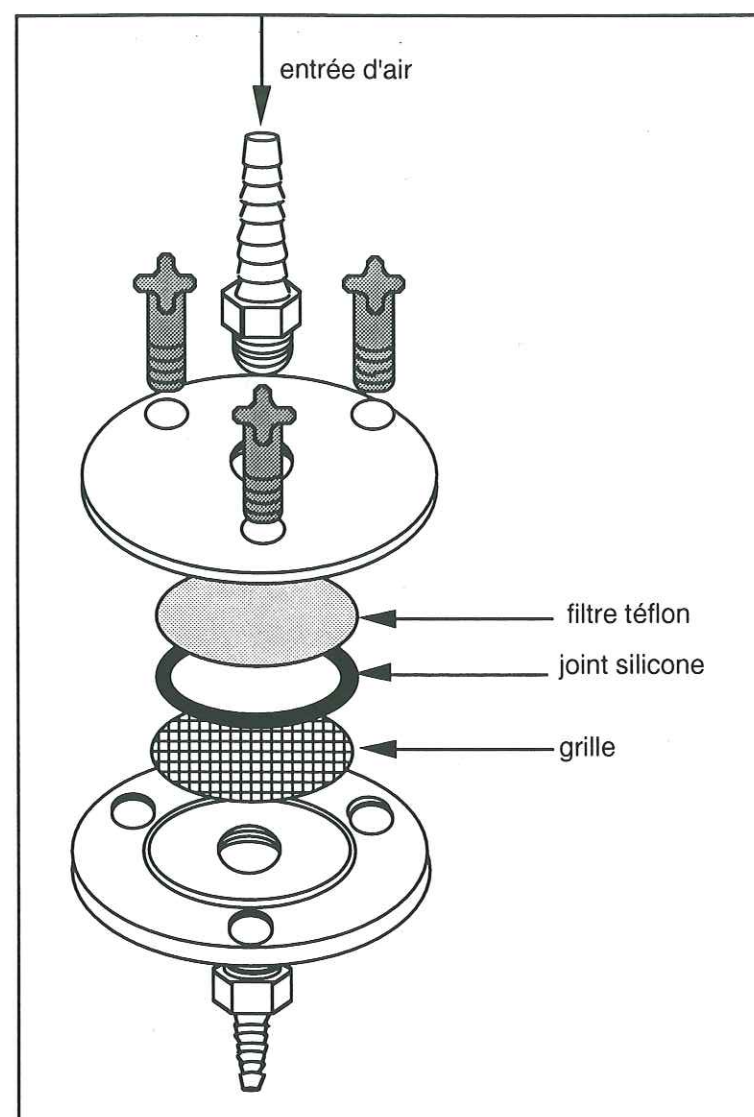


Figure 2.9. : porte filtre Millipore.

Durant les campagnes ATM90 et ATM91, nous avons utilisé un compresseur dont l'entrée d'air était située dans une hotte à flux laminaire. Une fois le tube sec, ses extrémités sont protégées par des morceaux de parafilm sec. Le dénudeur est alors stocké dans du papier aluminium pour éviter une détérioration de l'enduit par les rayons ultraviolets.

Les blancs obtenus en adoptant cette procédure sont inférieurs à la limite de détection pour le nitrate mais sont variables pour le chlorure (12 ng.g^{-1} , $\sigma = 12,2 \text{ ng.g}^{-1}$). Ces variations de blancs en chlore sont dues sûrement à une contamination progressive de la ligne de séchage.

La configuration des tubes dénudeurs rend difficile toute contamination par l'opérateur car celui-ci n'est jamais en contact direct avec les parois internes du tube. Au cours de l'analyse elle-même, une possible contamination en nitrate pourrait être liée à la présence d' HNO_3 ou de ses précurseurs gazeux comme les NO_x présents dans l'atmosphère du laboratoire. Cependant Legrand et al (1993) a montré que la seule contamination liée aux oxydes d'azote observée formait préférentiellement l'ion nitrite et non l'ion nitrate.

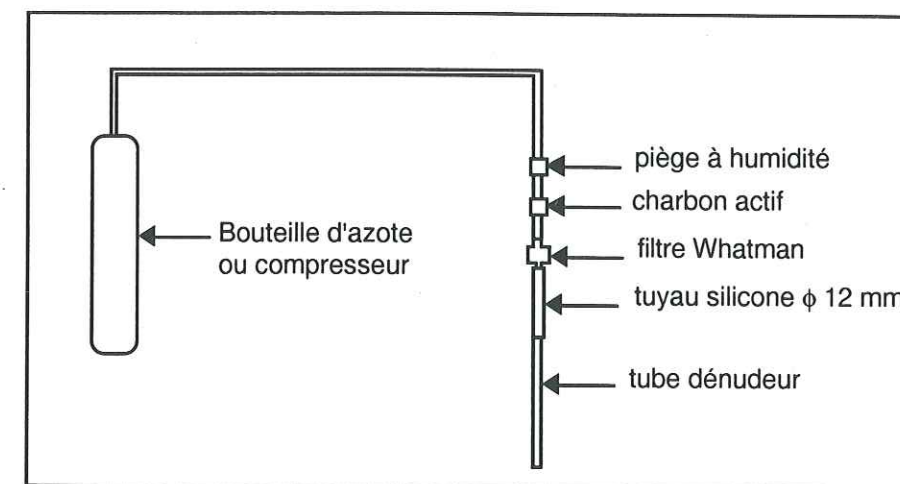


Figure 2.10. : ligne de séchage des dénudeurs.

5.1.2.6. Extraction des tubes dénudeurs.

Lorsque le prélèvement est terminé, 2 morceaux de parafilm viennent fermer chaque extrémité du tube dénudeur. Le tube est alors emballé dans du papier aluminium pour être ensuite rapatrié au laboratoire où sont effectuées son extraction puis son analyse.

La procédure d'extraction se déroule ainsi :

- pose d'un morceau de parafilm lavé à l'eau ultra pure sur une des extrémités du tube,
- injection de 3 ml d'eau ultra pure dans le tube,
- pose d'un morceau de parafilm propre sur l'autre extrémité,
- lessivage de la paroi interne du tube,
- remplissage d'un pilulier propre avec la solution d'extraction,
- analyse par chromatographie ionique,
- stockage du tube dans un bac remplie d'eau ultra pure.

5.1.2.7. Analyse des tubes dénudeurs.

Cherchant à détecter uniquement les ions NO_3^- et Cl^- , nous avons utilisé le chromatographe 2010i.

L'analyse des collectes par dénudeurs est difficile car une forte concentration d'ion F^- est présente dans la solution d'extraction. Nous avons dû, par conséquent, adapter les conditions d'analyse des anions majeurs habituellement utilisées (Legrand et Delmas, 1987) (tableau 2.6). Nous avons, ainsi, diminué la force de l'éluant afin de séparer les pics de nitrate et de chlorure du pic de fluorure.

Généralement, 9 μmoles de fluorure de sodium sont déposées sur les parois des tubes dénudeurs. Dans ces conditions, l'emploi d'une colonne de préconcentration pour l'analyse d'anions peut poser des problèmes liés à une saturation des sites de cette colonne. De plus, l'emploi de ce type de colonne nécessite d'effectuer deux à trois blancs successifs pour éliminer toute trace de NaF. Nous avons, donc, utilisé une boucle d'injection de 500 μl qui présente l'avantage de redevenir très propre après un simple balayage à l'eau ultrapure.

La réponse de la colonne de séparation n'est pas affectée par la présence de la matrice de fluor dans la gamme de concentrations de nos étalons standards (figure 2.11). Il ne semble donc pas nécessaire de faire un étalonnage dans NaF avant de commencer une série d'analyses.

Nous avons indiqué les paramètres d'étalonnage, les erreurs et les limites de détection relatives au prélèvement atmosphérique dans le tableau 2.7 (le calcul de la limite de détection relative au prélèvement est explicité dans le chapitre suivant). Les droites d'étalonnage se trouvent en annexe 3. Un exemple de chromatogramme est donné sur la figure 2.12.

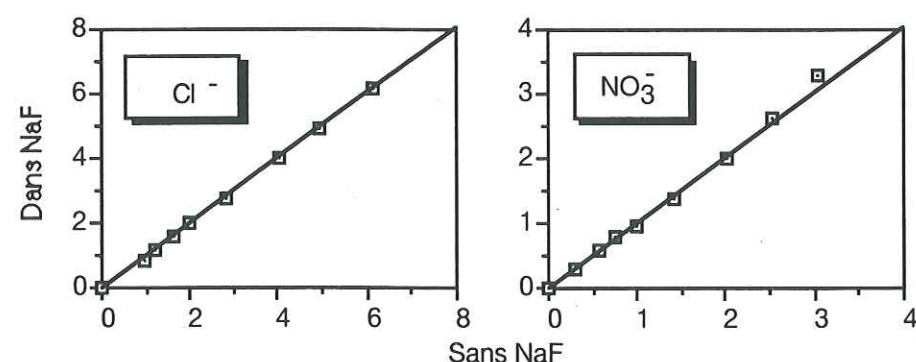


Figure 2.11 : comparaison des surfaces obtenues pour un même étalon dans une matrice de fluor et dans l'eau ultrapure (surface: unité de l'intégrateur).

	Cl^- , NO_3^-
Colonne de séparation	AS4 A 4 x 250 mm
Eluant	2 mM NaHCO_3
Débit de l'éluant	2
Colonne de préconcentration	-
Colonne de neutralisation	AMMS
Régénérant	25 mM H_2SO_4
Mode d'écoulement du régénérant	3 psi de N_2
Volume d'injection	500 μl

Tableau 2.6 : condition d'analyse des tubes dénudeurs.

	Gamme d'étalonnage (ng / g)	erreur (ng / g)	limite de détection (ng / g)	Blancs de tubes (ng/g) et limite de détection relative aux collectes atmosphériques
Cl^-	0 - 150	$\pm 7,1 (\pm 4,1)$	3	12,02 (12,23) ld = 29,4 ng/m ³
NO_3^-	0 - 150	$\pm 3,12 (\pm 3,8)$	10	0

Tableau 2.7 : paramètres d'étalonnage avec et (sans) matrice de fluor et valeurs de blancs de tubes en ng/g, la limite de détection de prélèvement correspond à un volume pompé égal à 5 m³.

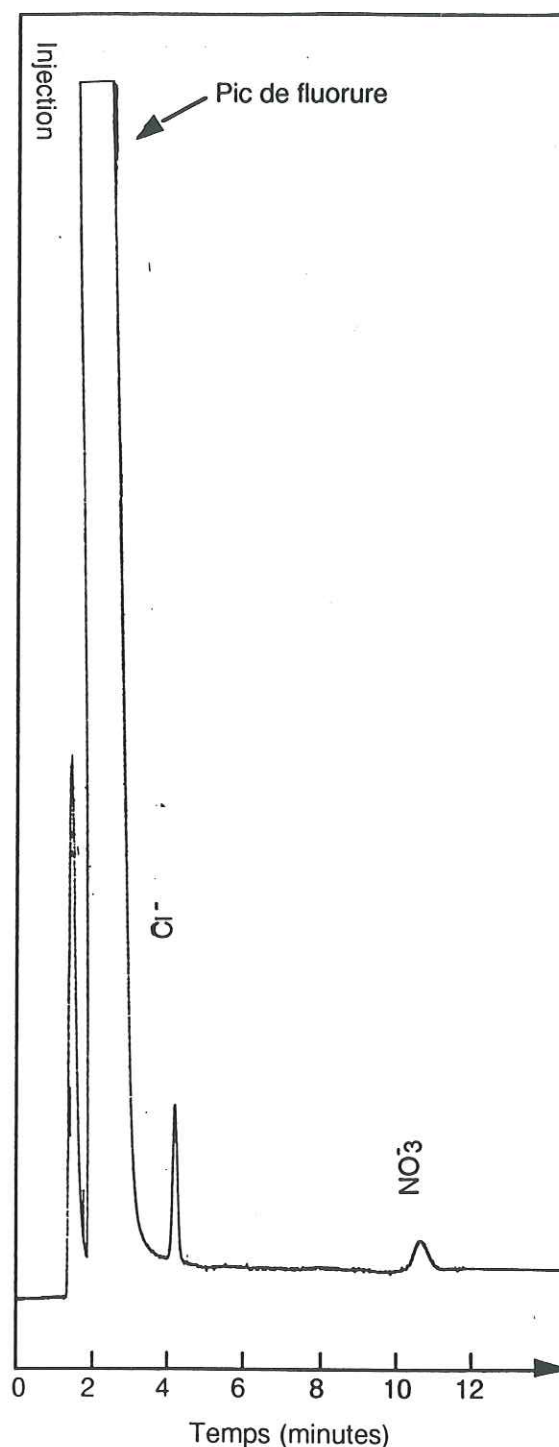


Figure 2.12 : chromatogramme obtenu à l'aide d'une AS 4A dans une matrice de fluor ; anions de gauche à droite : Cl^- : 50 ng/g, NO_3^- : 50 ng/g.

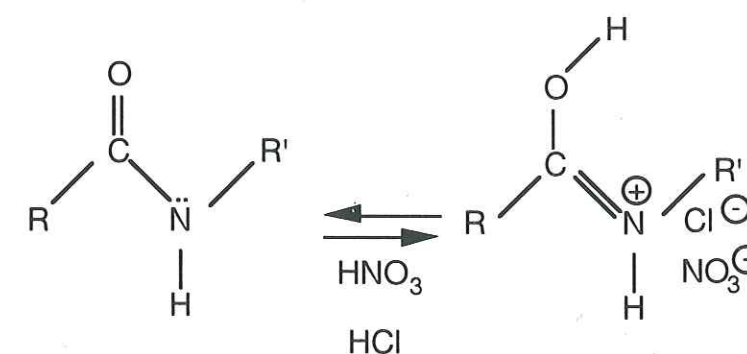
5.1.3. Les prélèvements sur filtres Nylon.

Les filtres Nylon sont fréquemment utilisés pour prélever HNO_3 et HCl dans la troposphère de bruit de fond (Goldan et al, 1983 ; Galasyn et al, 1987 ; Norton et al, 1992). Un porte filtres multiétagé supporte successivement un filtre Téflon, un filtre Nylon et un filtre imprégné prévu pour retenir SO_2 ou NH_3 . Ils sont usinés soit dans du polyéthylène, du polycarbonate ou plus rarement dans du Téflon.

Dans ce paragraphe, nous abordons le principe de rétention d'acides par filtres Nylon. Nous décrivons le porte filtres conçu pour nos prélèvements atmosphériques, les protocoles de préparation et d'analyse de ce type de filtres.

5.1.3.1. Rétention d'acides par le Nylon.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'explication à la rétention d'acides par la molécule de Nylon. Cependant, nous pouvons proposer le mécanisme suivant :



Ce mécanisme permet d'expliquer la meilleure efficacité des filtres Nylon dans des conditions de haut taux d'humidité relative. En effet, la présence de vapeur d'eau facilite la dissociation des acides gazeux et de fait, la protonation des fonctions amides. Pour désorber les acides retenus sur le Nylon, il est nécessaire de traiter les filtres dans une solution basique. Nous avons choisi d'utiliser l'éluant.

5.1.3.2. Description du porte filtres multiétagé.

Pour concevoir le porte filtres, nous nous sommes fortement inspirés des porte filtres construits par Goldan et al (1983) et par Anlauf et al (1988). Nous l'avons usiné dans du Téflon car ce matériau est particulièrement inerte. Goldan et al (1983) ont montré qu'un flux gazeux d' HNO_3 circulant dans un tube Téflon subissait moins de perturbation que dans un tube inox et dans une moindre

mesure dans un tube en verre Pyrex. Nous avons dimensionné le porte filtres pour que nous puissions utiliser des filtres de 90 mm de diamètre.

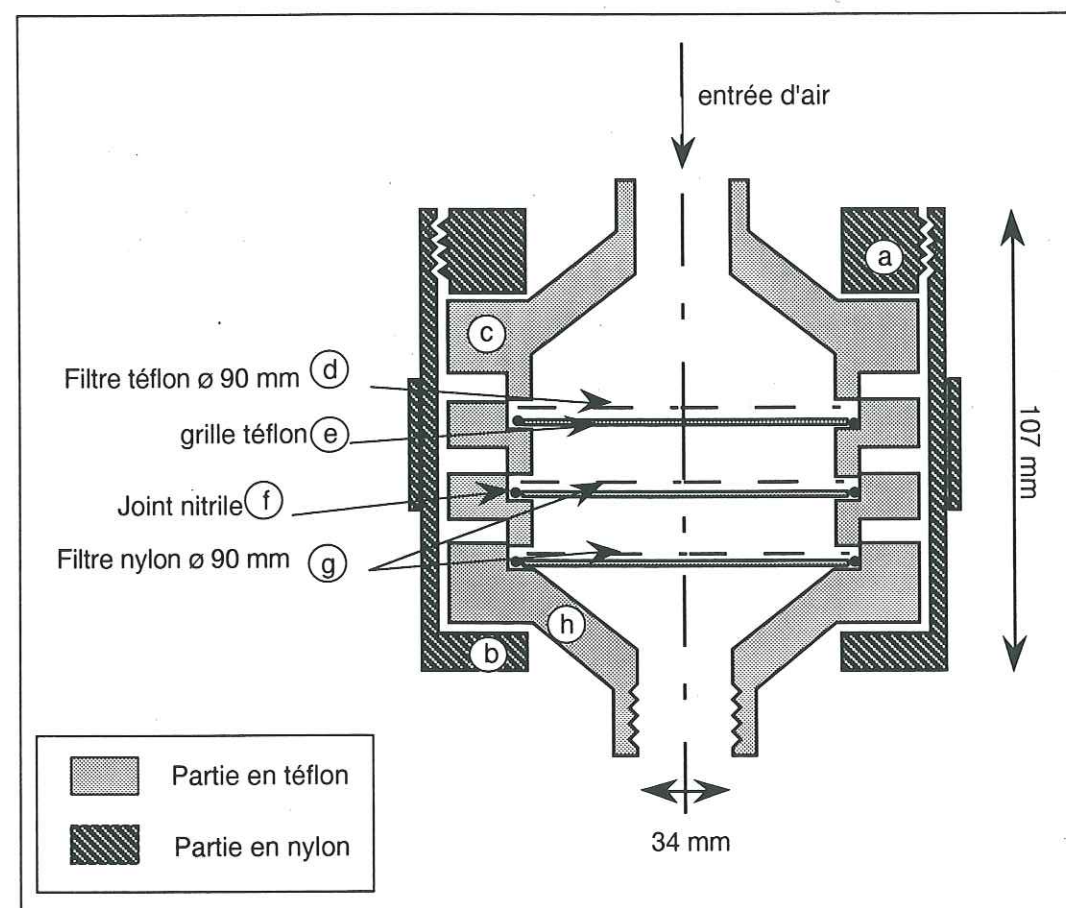


Figure 2.13 : porte filtres Téflon.

Les filtres (d) et (g) (Figure 2.13) sont en contact uniquement avec des pièces en Téflon. Les pièces (a) et (b) sont en polyamide. Lorsque l'anneau fileté est vissé avec la coque (b), les parties en Téflon (c) s'emboîtent de façon étanche. La pièce "téflonnée" h filetée à son extrémité est vissée à un écrou annulaire qui a été collé avec un morceau de tube PVC rigide. Les différents filtres reposent sur des disques en Téflon dans lesquels nous avons percé des trous à intervalles réguliers pour permettre le passage de l'air. Nous avons entouré les arêtes de ces disques avec des joints en nitrile pour assurer l'étanchéité de notre porte filtres.

Après leurs fabrications, les portes filtres ont été lavés à l'alcool, puis ils ont subi le même protocole de lavage que les bouchons des flacons SCHOTT.

Durant la saison ATM91, nous disposions de 4 porte filtres de ce type. Après chaque utilisation, ils étaient rincés à l'eau ultra pure puis séchés sous hotte à flux laminaire. Nous montions les filtres sous hottes à flux laminaire puis nous protégeons les ensembles, prêt à l'emploi, avec une gaine en polyéthylène thermosoudée. A la fin du prélèvement, le porte filtres était démonté sur place, le filtre Téflon et les filtres Nylon étant respectivement stockés dans un flacon SCHOTT et deux piluliers propres.

5.1.3.3. Préparation des filtres.

Les filtres Nylon, que nous avons utilisés au cours de nos prélèvements, sont des filtres Nylasorb (porosité 1 μm , diamètre 90 mm) commercialisés par la société Gelman et conçus, à l'origine, pour les prélèvements de HNO_3 et de SO_2 . Lors de mesures préliminaires, nous avons constaté que les blancs en Cl^- étaient particulièrement importants contrairement aux blancs en NO_3^- (tableau 2.8).

Nous avons donc prélevé nos filtres afin de rendre les blancs relativement homogènes. Nous avons adopté la procédure suivante :

- stockage du filtre dans un flacon SCHOTT ultra propre rempli d'eau ultra pure, pendant une journée,
- transvasement et stockage du filtre dans un autre flacon SCHOTT, propre, rempli d'eau ultra pure pendant une journée
- rinçage du filtre à l'eau ultra pure,
- séchage du filtre dans une enceinte étanche à l'intérieur de laquelle a été placé un agent dessiccant et du charbon actif. Il est préférable de ne pas utiliser d'indicateur coloré d'humidité car à base de chlorure de cobalt cet indicateur peut entraîner une contamination du filtre.

Nous n'avons pas utilisé le bain ultrasons ou le four à micro-ondes car les membranes Nylasorb se détériorent rapidement dans une eau très chaude. Les blancs obtenus en suivant cette procédure sont indiqués dans le tableau 2.8.

Les blancs des filtres Nylasorb semblent très variables en fonction du lot de fabrication. Nos blancs sont ainsi très proches de ceux obtenus par Talbot et al (1990) mais beaucoup plus faibles que ceux mesurés par Schwikowski (communication personnelle, 1990). Il est donc nécessaire de noter ce numéro de fabrication. Le numéro de lot des filtres que nous avons utilisés durant ATM 91 est 0032904.

	Données Gelman ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de filtre)	blancs avant prélavage ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de filtre)	blancs après prélavage ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de filtre)	limite de détection (ng/m^3)
Cl^-	non déterminé	0,6	0,029 (s = 0,005)	50,7
NO_3^-	0,025	0,003	0,001 (s = 0,001)	10,04

Tableau 2.8 : valeurs des blancs des filtres Nylasorb et limite de détection des prélèvements par filtres Nylon en prenant comme volume pompé un volume égal à 30 m^3 .

5.1.3.4. Extraction des filtres Nylon.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 5.1.3.1, la désorption d' HNO_3 et d' HCl de la membrane Nylon est possible en adoptant comme solution d'extraction, l'éluant habituellement utilisé en chromatographie ionique pour l'analyse des anions majeurs. L'emploi du bain ultrasons est très largement répandu pour extraire les gaz acides piégés sur les filtres (Goldan et al, 1983 ; Anlauf et al, 1988 ; Talbot et al, 1990 ; Norton et al, 1992) mais nous avons préféré remplacer le passage au bain ultrasons par un passage au four à micro ondes. En effet, nous pensons que, dans ces conditions, le système filtre - bocal d'extraction est moins assujéti à d'éventuelles contaminations. Le bocal d'extraction est un flacon plat, en verre (diamètre 9.2 cm, hauteur 4 cm). Son étanchéité est assurée par un bouchon en polyéthylène et un joint Téflon. Fabriqué selon nos exigences par un verrier, il est lavé en appliquant le protocole utilisé pour le nettoyage des flacons SCHOTT.

Les étapes qui composent la procédure d'extraction des filtres Nylon sont les suivantes :

- injection de 10 ml d'éluant fort dans le flacon ultra propre,
- pose du filtre déplié dans cette solution à l'aide de pinces en inox rincées à l'eau ultra pure,
- passage aux micro-ondes.

L'extrait ainsi obtenu doit être filtré avant d'être analysé car il contient souvent des fragments de Nylon. Une introduction directe de l'échantillon risquerait de colmater le verre fritté situé en tête de colonne, provoquant une montée de la pression, dans le système chromatographique, préjudiciable à la colonne de séparation. Nous avons utilisé des filtres en polycarbonate Nuclepore (porosité $13\text{ }\mu\text{m}$, diamètre 13 mm). Ils sont montés sur des supports de filtre Swinnex en polycarbonate, ultra propres, lavés selon la procédure appliquée au

nettoyage des flacons en polyéthylène. Ces supports s'adaptent directement sur une seringue à bout fileté. Avant cette étape de filtration, les membranes Nuclepore sont lavées avec 30 ml d'eau ultra pure.

Après la filtration, l'échantillon est prêt à être analysé.

Nous avons testé cette méthode d'extraction en effectuant une deuxième extraction sur un quart de nos échantillons. Le lessivage du filtre par le carbonate est efficace à plus de 95 % dès la première extraction.

5.1.3.5. Analyse.

Le filtre Nylon est composé de fonctions amides et radicaux carboxyliques. Il en découle une présence importante d'acides organiques dans les échantillons traités et filtrés. Dans les conditions normales d'analyse des anions majeurs, ils interfèrent fortement avec les chlorures. Nous avons donc effectué deux injections pour déterminer Cl^- et NO_3^- . Nous avons repris les conditions opératoires utilisées pour les tubes dénudeurs pour la détermination de Cl^- . Les conditions d'analyse de NO_3^- sont décrites dans le tableau 2.9.

L'emploi d'une colonne de préconcentration n'est pas possible pour l'analyse des filtrats obtenus à partir des filtres Nylon. En effet, le carbonate présent dans la solution d'extraction modifie le comportement des résines contenues dans cette colonne et dans la colonne de séparation, en diminuant la rétention du chlorure et du nitrate. Une partie de l'échantillon pourrait ne pas être retenue dans la colonne de préconcentration et être évacuée à l'évier.

	NO_3^-
Colonne de séparation	AS4 A 4 x 250 mm
Eluant	1.7 mM NaHCO_3 1.8 mM Na_2CO_3
Débit de l'éluant	2
Colonne de préconcentration	-
Colonne de neutralisation	AMMS
Régénérant	25 mM H_2SO_4
Mode d'écoulement du régénérant	3 psi de N_2
Volume d'injection	500 μl

Tableau 2.9. : conditions opératoires pour la détermination de NO_3^- dans les échantillons Nylon.

Avant de débiter les deux séries d'analyses, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage à l'aide d'étalons standards préparés dans l'éluant. En effet, la matrice de carbonate modifie la réponse conductimétrique pour le chlorure et le nitrate (figure 2.14). Les figures 2.15 A et B sont respectivement des spectres chromatographiques obtenus lors de l'analyse de HNO_3 et de HCl sur les filtres Nylon. Les paramètres et les droites d'étalonnage sont indiqués respectivement dans le tableau 2.10 et en annexe 4.

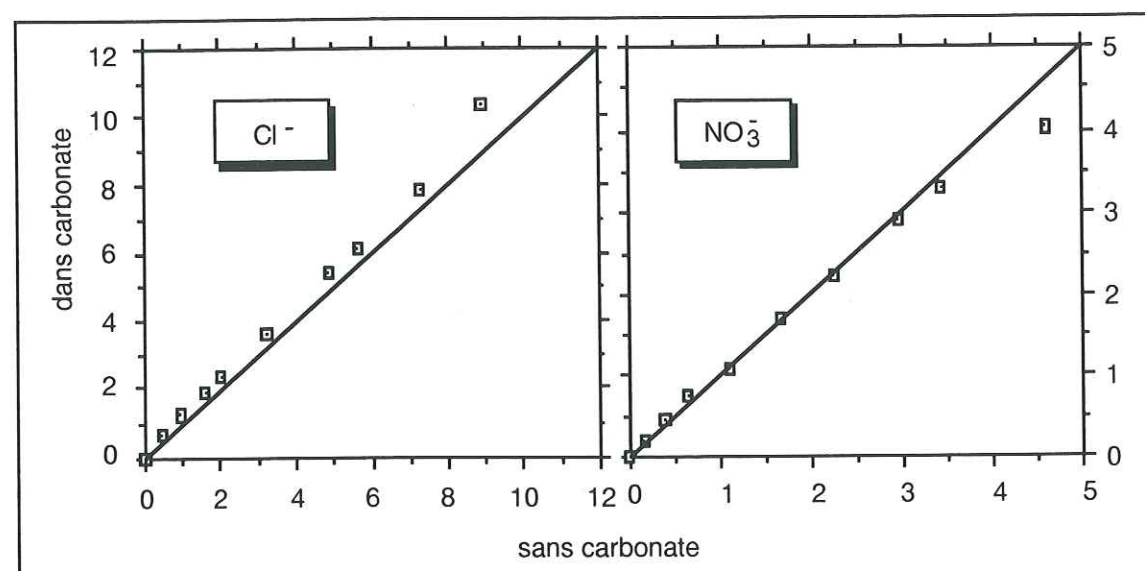


Figure 2.14 : comparaison des surfaces obtenues pour un même étalon dans une matrice de carbonate et dans l'eau (surface: unité de l'intégrateur).

	Gamme d'étalonnage (ng / g)	erreur (ng / g)	limite de détection (ng / g)
Cl^-	0 - 220	± 12	3
NO_3^-	0 - 200	$\pm 12,4$	3

Tableau 2.10 : paramètres d'étalonnage lors de l'analyse des filtres Nylon.

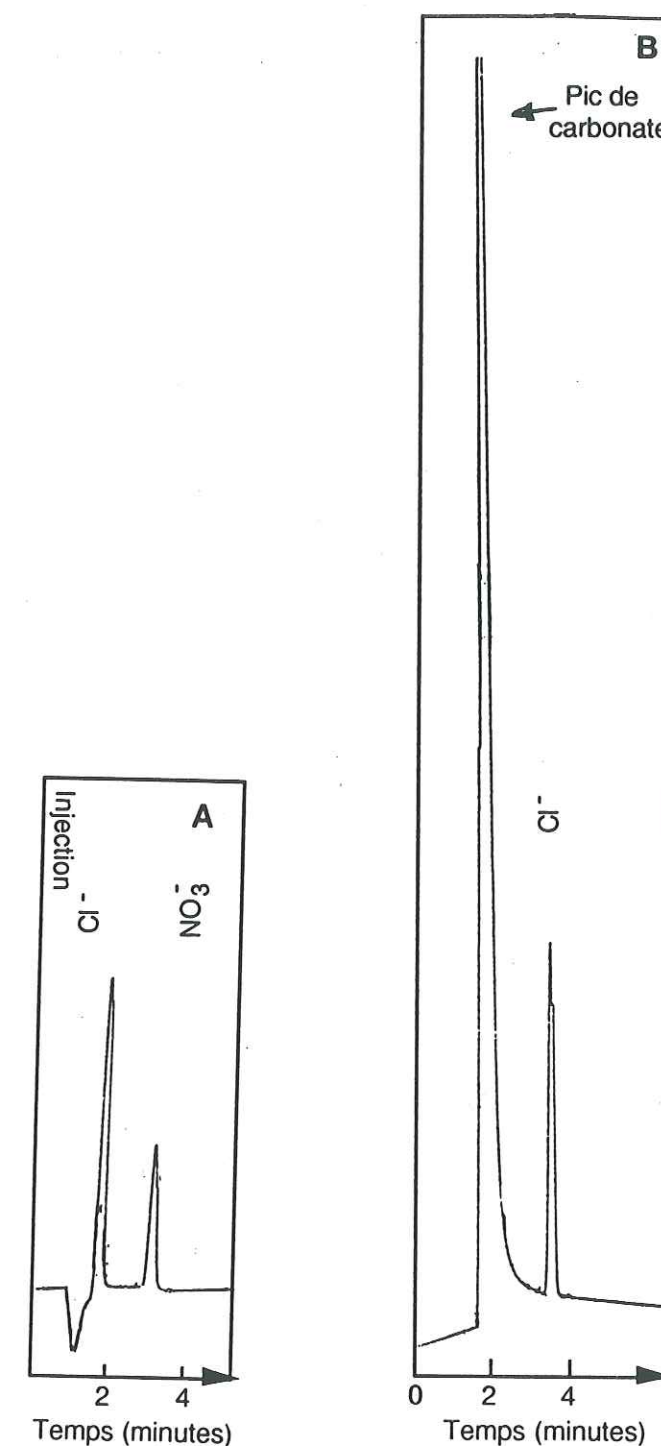


Figure 2.15 : A : chromatogramme obtenu avec une AS4A, Cl^- : 100ng/g, NO_3^- : 100ng/g.
B : chromatogramme obtenu avec une AS4A, Cl^- : 80ng/g.

5.2. Prélèvements d'aérosols.

Contrairement aux collectes de gaz sur filtres Nylon, le prélèvement d'aérosol est moins sensible aux conditions météorologiques et le piégeage de particules est essentiellement limité par la porosité du filtre prévu à cet effet. Nous décrivons dans ce paragraphe, les ensembles filtres porte filtres utilisés lors de nos prélèvements. Nous abordons, ensuite, un problème de contamination spécifique à la mesure de l'ammonium dans la phase aérosol. Nous présenterons, enfin, les méthodes d'extraction des filtres et de mesure des aérosols.

5.2.1. Filtres et porte filtres.

Nous avons collecté l'aérosol sur des filtres Téflon Gelman Zefluor (diamètre 47 mm ou 90 mm, porosité $1\mu\text{m}$). Ils piègent plus de 99,99 % des particules de diamètres supérieurs à $0,3\mu\text{m}$ pour un débit de 30 l.mn^{-1} (données Gelman). Leur emploi est très courant lorsqu'on veut prélever la fraction soluble de l'aérosol (Jaffrezo et Davidson, 1993 ; Talbot et al, 1992 ; Barrie et al, 1989) et ceci en liaison avec leurs "blancs" peu élevés pour les ions présents dans l'aérosol (tableau 2.11). Nous avons vu au § 5.1, que chaque ligne consacrée aux collectes gazeuses, comportait un filtre Téflon. Nous avons installé une troisième ligne constituée d'un porte filtre Nuclepore en polycarbonate qui supportait un filtre de 47 mm de diamètre. Le rôle de cette ligne était d'avoir un contrôle sur les artefacts liés aux particules, pouvant survenir sur nos deux autres lignes. En effet, certaines espèces chimiques telles que l'acide méthanesulfonique (MSA) ne sont présentes que dans la phase aérosol. De plus ce composé est très peu sujet aux contaminations (Legrand et al, 1993). En comparant les concentrations en MSA mesurées sur les filtres Téflon de chaque ligne, nous pouvons donc déceler les collectes les éventuels défauts de pompage.

Ions	F ⁻	CH ₃ COO ⁻	CH ₂ OHCOO ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ SO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Blancs	<l.d.	$2,2 \pm 0,9$	<l.d.	<l.d.	<l.d.	$0,6 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,2$
Ions	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Blancs	$1,3 \pm 0,7$	<l.d.	$1,91 \pm 0,6$	$0,34 \pm 0,6$	<l.d.	<l.d.	<l.d.

Tableau 2.11 : blancs des filtres Zefluor (ng cm^{-2} de filtre) avant le traitement à l'alcool.

5.2.2. Contaminations.

La mesure de concentrations d'aérosols solubles collectés sur un filtre peut être faussée par des contaminations. Ainsi, Hayes et al (1980) montrent, par exemple que des particules d'acide sulfurique piégées sur des filtres, présentes dans la stratosphère, peuvent être ultérieurement neutralisées par l'ammoniac présent dans l'atmosphère du laboratoire. Nous avons constaté un artefact similaire lors de prélèvements en 1990. La moitié de nos échantillons était conservée dans des flacons SCHOTT étanches et ultra propres, l'autre moitié dans des piluliers dont les bouchons étaient protégés à l'aide de film plastique PARAFILM. D'après la figure 2.16 et 2.17, nous remarquons que l'acidité sulfurique est systématiquement plus neutralisée par l'ammoniac dans les piluliers et dans les gaines en polyéthylène que dans les flacons SCHOTT. Nous avons donc stocké tous nos prélèvements d'ATM91 dans ce type de flacons.

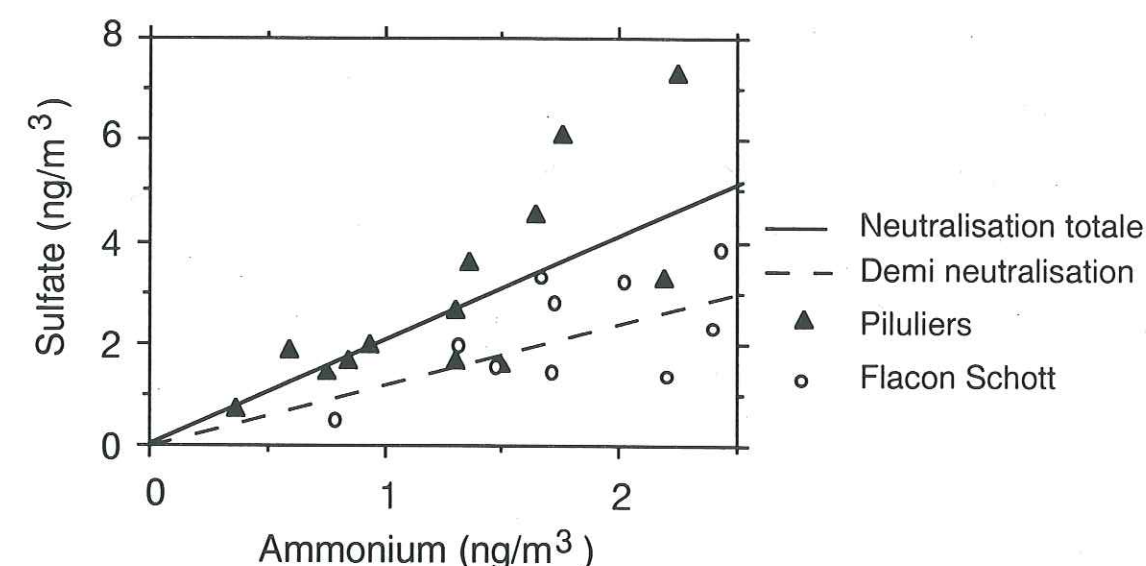


Figure 2.16 : neutralisation de l'acidité sulfurique par l'ammonium (ATM90).

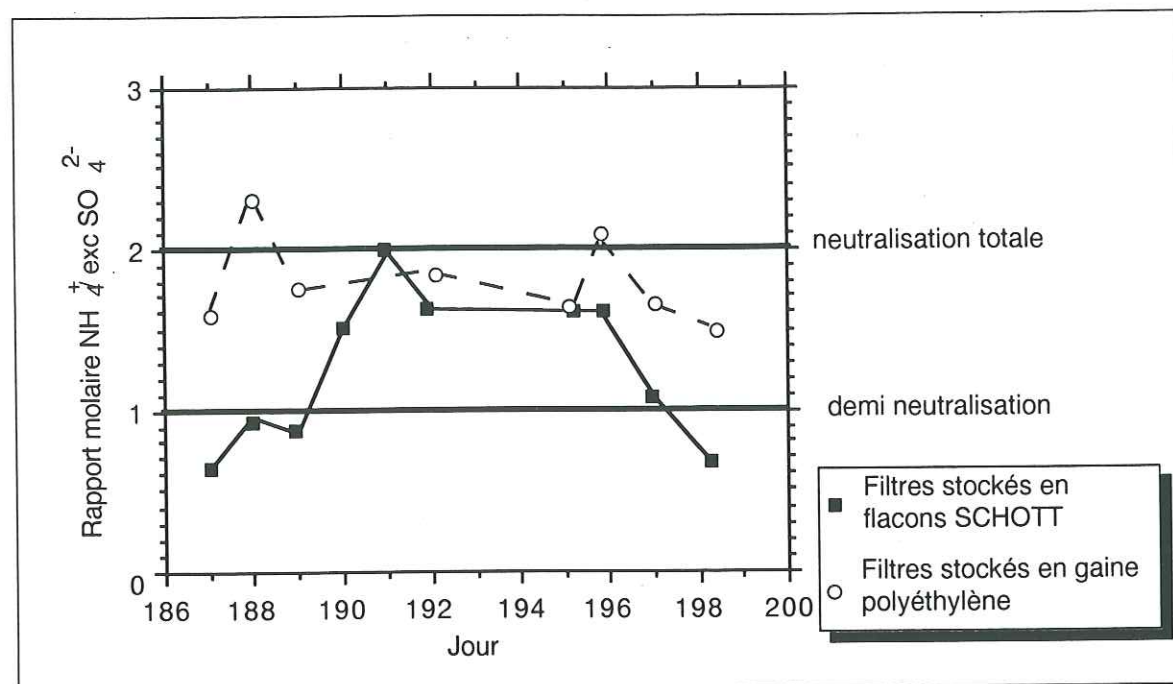


Figure 2.17 : intercomparaison des mesures du rapport molaire $\text{NH}_4^+ / \text{exc SO}_4^{2-}$ entre des filtres stockés en flacons SCHOTT et des filtres stockés en gaine polyéthylène.

5.2.3. Traitement des filtres au laboratoire.

Les filtres Téflon sont hydrophobes. Il est donc nécessaire d'augmenter leur taux de mouillage à l'aide de méthanol pour obtenir un lessivage efficace des impuretés solubles piégées sur les filtres. Nous avons utilisé du méthanol qualité MOS, commercialisé par la société MERCK, car sa teneur en sodium est assez faible (100 ng/g environ) (la présence de sodium dans le méthanol est caractéristique du procédé de distillation). Les traitements des filtres Téflon et des filtres Nylon sont semblables à l'exception des premières étapes :

- injection de 1 ml de méthanol MOS dans un flacon plat étanche et ultra propre (voir § 5.1.3.8),
- pose du filtre de telle manière que le côté filtre soit contre le fond du flacon,
- injection de 10 ml (15 ml pour les filtres de 90 mm de diamètre) d'eau ultra pure dans le flacon,
- agitation du flacon afin de faciliter le lessivage du filtre,
- filtration de l'extrait à l'aide d'un filtre nuclépore propre (voir § 5.1.3.8),
- analyse simultanée des anions et des cations par chromatographie ionique.

Nous n'avons utilisé, ni le bain aux ultrasons, ni le four à micro-ondes, pour extraire les particules, du filtre. En effet, les gouttelettes qui apparaissent sur le joint en Téflon du bouchon du flacon d'extraction, lors du passage dans ces appareils, peuvent contaminer l'échantillon en se mélangeant à la solution d'extraction. Nous avons testé l'efficacité de notre procédure de lessivage sur 20 % de nos filtres. Plus de 95 % des impuretés piégées sur ces filtres se retrouvent en solution, dès la première extraction (sans avoir recours au passage aux ultrasons ou aux micro-ondes). Une quantité non négligeable d'acides organiques et d'ammonium apparaît après un passage dans ces appareils. Nous pensons qu'elle est due en majeure partie à une contamination par les matériaux (joint Téflon, bouchon en polyéthylène). Dibb (communication personnelle) trouve un résultat similaire.

L'emploi de porte filtres différents selon la méthode utilisée entraîne une légère variation entre les blancs des filtres Téflon. Ce blanc est la cause majeure de l'erreur sur nos prélèvements aérosols. Nous avons indiqué dans le tableau 2.12 les valeurs de blancs obtenues au cours de la saison ATM 91.

	ligne dénudeur	ligne porte filtres multiétage	ligne Nucléopore
F^-		0,03 (0,037)	
CH_3COO^-		11 (2,90)	
$\text{HOCH}_2\text{CO}_2^-$		0	
HCOO^-		5,9 (1,46)	
CH_3SO_3^-	0	0	0
Cl^-	3,6 (1,88)	4,8 (1,44)	3,9 (2,0)
NO_3^-	0,7 (0,96)	3,6 (4,19)	0,62 (0,85)
SO_4^{2-}	2,2 (0,47)	3,8 (2,70)	5,5 (1,9)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$		0,90 (1,39)	
Na^+		14,5 (2,47)	
NH_4^+		8,4 (3,49)	4,3 (0,581)
K^+		1,69 (1,07)	
Mg^{2+}		0,44 (0,18)	
Ca^{2+}		2,3 (0,58)	

Tableau 2.12 : valeur du blanc sur les filtres Zefluor en ng/g (dans 10 ml), la valeur indiquée entre parenthèses est l'écartype.

5.2.3. Analyse des filtres Téflon.

La présence de méthanol dans la solution de lessivage nuit au bon fonctionnement de colonnes de séparations telles que l'AS5. Les colonnes OMNIPAK PAC 500 et CS10 ont des résines qui ne sont pas perturbées par les solutions alcooliques. Nous les avons utilisées en adoptant les conditions d'analyse des neiges décrites au § 4.4.

6. Conclusion.

Nous avons décrit dans ce chapitre les protocoles de prélèvements et de traitement de collectes atmosphériques de gaz acides et d'aérosols.

La fréquence des prélèvements d' HNO_3 à l'aide de tubes dénudeurs pourra facilement être augmentée en analysant la solution de lessivage à l'aide de chromatographes à gradient ; en effet, la limite de détection de l'ion NO_3^- devrait alors diminuer d'un facteur 2 ou 3. Il serait utile aussi d'utiliser de nouveaux matériaux sur la ligne de séchage de ces tubes afin de réduire la variabilité des blancs d' HCl . L'emploi des filtres Nylon reste plus délicate simplement d'un point de vue analytique. En effet, les fluctuations et les valeurs élevées de leurs blancs sont un obstacle majeur à leur emploi dans des régions où HCl et HNO_3 sont présents à de faibles concentrations.

Les prélèvements d'aérosols ont montré qu'une contamination en ammoniac était certaine si des précautions draconiennes n'étaient pas prises lors du stockage et de l'analyse de l'échantillon. Une étude cinétique de la neutralisation de H_2SO_4 par NH_3 serait utile pour affirmer nos propos. Etant donnés les faibles blancs en SO_4^{2-} des filtres Téflon, il n'est pas possible de raisonner sur les blancs en NH_4^+ pour exploiter les résultats de collectes où SO_4^{2-} est présent en grande quantité.

COMPORTEMENT DES INSTRUMENTS DE PRELEVEMENT A ATM.

CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES INSTRUMENTS DE PRELEVEMENTS A ATM.

Lors du choix des méthodes de prélèvements d' HNO_3 et d' HCl , nous avons déterminé leurs conditions d'utilisation à priori les plus favorables, à partir de calculs théoriques basés sur des hypothèses bien définies. Il nous restait à vérifier si ces postulats étaient encore valides dans l'environnement où nous allions mettre en oeuvre ces méthodes.

Pour pouvoir discuter de la fiabilité de nos mesures atmosphériques, nous examinerons d'abord les erreurs d'analyse, de volume et de précision des différents instruments de mesures. Tenant compte de ces incertitudes de mesures, nous étudierons les interférences citées dans la littérature susceptibles de modifier le comportement des méthodes de collectes mises en oeuvre.

Nous prendrons comme référence les échantillons dont les composantes aérosols sont égales aux incertitudes près. Nous prendrons comme référence le MSA car il est présent dans l'atmosphère entièrement à l'état de particules et, à notre connaissance, ce composé n'est pas sujet à contamination ni pendant le stockage, ni pendant l'analyse.

1. Incertitudes de mesures.

La détermination des limites de détection et des incertitudes de mesures de nos méthodes de collectes atmosphériques est primordiale car nous avons constamment travaillé au voisinage de la limite de détection.

Pour la majorité des espèces chimiques étudiées, les fluctuations importantes des blancs ont largement influencé la limite de détection. Pour déterminer cette valeur, nous avons utilisé la méthode exposée par la CETAMA (1989).

Soit σ_{bl} l'écart type associé à la mesure analytique du blanc d'une espèce chimique sur un instrument de prélèvement donné. Le seuil de détection et la limite de détection au seuil de confiance de 95 % sont alors respectivement égaux à $2.\sigma_{bl}$ et $4.\sigma_{bl}$. Lorsque la mesure analytique de l'échantillon, corrigée du blanc est inférieure à $2.\sigma$, nous considérerons que sa concentration est inférieure à la limite de détection.

La concentration atmosphérique C que nous cherchons à déterminer, est exprimée de la manière suivante :

$$C = \frac{C_{an}}{V}$$

où V est le volume pompé et C_{an} , la concentration analytique de l'échantillon.

La variance associée à la mesure analytique est :

$$\sigma^2 = \sigma_{et}^2 + \sigma_{bl}^2$$

où σ_{et}^2 est la variance associée à la dispersion par rapport à la droite d'étalonnage de l'espèce chimique considérée (le calcul de σ_{et}^2 est détaillé dans l'annexe 1).

Les limites de l'intervalle de confiance de la mesure analytique sont égales au niveau de confiance de 95% à : $C_{an} \pm 2.\sigma$. L'incertitude relative sur la méthode d'analyse est donc égale à $C_{an} / (2.\sigma)$

L'erreur sur le volume est prise égale à 9%. Elle est due en particulier aux fluctuations de températures (T) et de pressions (P) au cours de la saison de prélèvement. En effet, nous avons pris des valeurs moyennes pour T et P pour ramener les concentrations aux conditions standards de température et de pression (298 K, 1 atm). Pour déterminer l'erreur sur V , nous avons considéré l'écart maximum à la moyenne de T et de P , constaté au cours de la saison ATM91.

L'erreur relative à la précision de l'instrument de mesures atmosphériques a été choisie égale à 15% quelque soit le type de collectes. Nous n'avons pas de bases expérimentales pour justifier ce choix et nous avons adopté l'erreur trouvée par Rosenberg et al (1988). Pour la déterminer précisément, il aurait fallu soit effectuer une calibration absolue de nos méthodes de prélèvements (particulièrement ardue pour HNO_3), dans les conditions climatologiques propres au Groenland, soit intercalibrer ces méthodes avec un autre laboratoire, sur le site de prélèvement.

L'incertitude sur la concentration atmosphérique est donc égale à :

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{an}}{C_{an}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_{inst}}{E_{inst}}\right)^2}$$

2. Etude des prélèvements gazeux.

Avant toute interprétation de résultats de collectes atmosphériques par piégeage, il convient de bien comprendre les raisons de la présence des espèces gazeuses étudiées, sur le tube dénudeur (filtre Nylon) prévu pour tester l'efficacité du prélèvement.

Si un mauvais piégeage est la cause de la présence d' HNO_3 ou d' HCl sur le second tube (filtre), nous devons ajouter les molécules absorbées sur ce tube (filtre) aux molécules absorbées sur le premier. Par contre, si les concentrations mesurées sur le second tube sont dues à des réactions se produisant sur la surface de piégeage, il faut soustraire ces teneurs à celles mesurées sur le premier tube (filtre), en supposant que la probabilité de réaction est constante sur l'ensemble des deux tubes (filtre).

Nous aborderons tout d'abord les mécanismes qui pourraient impliquer une sous-estimation ou une surestimation des concentrations mesurées à l'aide des tubes dénudeurs, puis nous regarderons ceux qui sont spécifiques aux filtres Nylon.

2.1 Cas des tubes dénudeurs.

Nous avons indiqué dans les tableaux 3.1 et 3.2, les concentrations en HCl et en HNO_3 mesurées sur les deux tubes disposés en série. Nous pouvons constater que la proportion d' HNO_3 et d' HCl collectés sur le second tube dénudeur n'est pas négligeable, mais ceci est surtout vrai pour HCl (figure 3.1 (a) et (b)).

Différentes raisons peuvent expliquer de tels comportements. Nous allons discuter d'abord des artefacts pouvant entraîner une production d' HCl et de HNO_3 . Ce type d'interférences peut être causé soit par des réactions homogènes en phase gazeuse, soit par des réactions hétérogènes entre l'aérosol et les gaz.

Les conditions de prélèvements (débit, position verticale des tubes) sont telles que les artefacts causés par un dépôt de particules doivent être négligeables, néanmoins nous avons voulu vérifier cette hypothèse. Le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), le sel de mer (NaCl) et les particules alcalines terrigènes sont les aérosols susceptibles de produire le plus d' HNO_3 ou d' HCl en se volatilisant ou en se déposant sur la surface des tubes dénudeurs. Si NH_4Cl et NH_4NO_3 sont présents de manière importante dans l'atmosphère des moyennes latitudes, ils sont pratiquement absents dans la troposphère groenlandaise. En effet, nous verrons dans le chapitre 5 que l'ammonium est présent aux hautes latitudes sous forme de bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4).

résultats des collectes de HCl sur tubes dénudeurs					
date	$\text{C}_{\text{HCl}}(1)$ (ng m^{-3})	$\text{C}_{\text{HCl}}(2)$ (ng m^{-3})	erreur sur C1	erreur sur C2	ld (ng m^{-3})
28/6-1/7	27,229	$\leq \text{ld}$	11,177		20,872
1-2/7	42,206	40,592	16,198	16,108	29,925
2/7-6/7	89,869	51,323	16,126	11,938	18,505
6/7-8/7	7,778	$\leq \text{ld}$	7,388		14,599
8/7-9/7	155,286	39,739	25,970	13,700	24,786
10-12/7	18,679	25,779	12,197	12,473	23,767
12-13/7	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			20,326
13-15/7	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			22,161
15-17/7	31,161	$\leq \text{ld}$	10,800		19,562
17-18/7	17,210	$\leq \text{ld}$	16,729		33,074
18-21/7	341,909	74,424	52,867	19,736	32,856
21-22/7	62,075	$\leq \text{ld}$	19,828		35,208
22-23/7	49,622	$\leq \text{ld}$	18,469		33,936
23-26/7	75,286	33,413	12,220	7,142	10,372
26-31/7	10,201	$\leq \text{ld}$	5,023		9,588
31/7-2/8	19,377	$\leq \text{ld}$	4,542		7,077
2/8-5/8	10,868	$\leq \text{ld}$	4,524		8,465
5-6/8	21,255	21,055	12,429	12,422	24,060
6-7/8	$\leq \text{ld}$	28,260		11,632	21,731
7-9/8	6,172	$\leq \text{ld}$	5,711		11,277
9-10/8	13,404	10,324	9,600	9,517	18,791
10-12/8	$\leq \text{ld}$	15,585		5,163	9,253
12-13/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			17,119
13-14/8	22,360	$\leq \text{ld}$	18,040		35,476
14-16/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			15,080
16-19/8	8,178	$\leq \text{ld}$	6,683		13,148
19-20/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			50,087
20-21/8	33,453	$\leq \text{ld}$	18,859		36,414
21-22/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			38,264
22-24/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			12,284
24-26/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			16,859
26-27/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			33,636
27-28/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			29,735
28-29/8	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld}$			19,381

Tableau 3.1 : concentrations en HCl détectées sur les tubes dénudeurs durant ATM 91 (ld : limite de détection ; C2 : concentration mesurée sur le second tube ; C1 : concentration mesurée sur le premier tube).

Résultats collectes HNO ₃ sur tubes dénudeurs.					
date	HNO ₃ (1) (ng/m ³)	HNO ₃ (2) (ng/m ³)	erreur sur D1	erreur sur D2	ld (ng/m ³)
28/6-1/7	6,45	≤ ld	2,708		5,027
1-2/7	18,25	≤ ld	4,759		7,208
2/7-6/7	15,43	2,61	3,471	2,229	4,457
6/7-8/7	37,65	3,7	6,807	1,839	3,516
8/7-9/7	27,1	5,86	5,569	3,097	5,970
10/7-12/7	25,94	3,6	5,333	2,873	5,725
12-13/7	12,48	≤ ld	3,242		4,896
13-15/7	≤ ld	≤ ld			5,338
15-17/7	33,28	≤ ld	6,262		4,712
17-18/7	48,92	≤ ld	9,404		7,967
18/7-21/7	107,29	7,57	19,164	4,095	7,914
21-22/7	218,12	≤ ld	38,381		8,481
22-23/7	195,94	≤ ld	34,508		8,174
23-26/7	155,98	3,77	27,313	1,390	2,498
26/7-31/7	48,14	2,39	8,497	1,206	2,310
31/7-2/8	15,62	1,5	2,857	0,875	1,705
2/8-5/8	51,44	2,27	9,054	1,074	2,039
5-6/8	23,66	13,23	5,018	3,661	5,795
6-7/8	14,56	12,65	3,613	3,386	5,234
7-9/8	16,8	2,67	3,226	1,410	2,716
9-10/8	18,13	6,44	3,869	2,486	4,526
10-12/8	14,47	3,61	2,756	1,261	2,229
12-13/8	12,43	5,36	2,967	2,226	4,123
13-14/8	16,9	≤ ld	5,089		8,545
14-16/8	10,37	3,52	2,540	1,882	3,632
16-19/8	16,42	3,74	3,264	1,683	3,167
19-20/8	≤ ld	≤ ld			12,064
20-21/8	10,25	≤ ld	4,651		8,771
21-22/8	13,5	≤ ld	5,093		9,217
22-24/8	4,61	≤ ld	1,658		2,959
24-26/8	5,63	≤ ld	2,219		4,061
26-27/8	10,89	≤ ld	4,400		8,102
27-28/8	12,52	≤ ld	4,134		7,162
28-29/8	5,31	≤ ld	2,467		4,668

Tableau 3.2 : concentrations en HNO₃ détectées sur les tubes dénudeurs durant ATM 91.

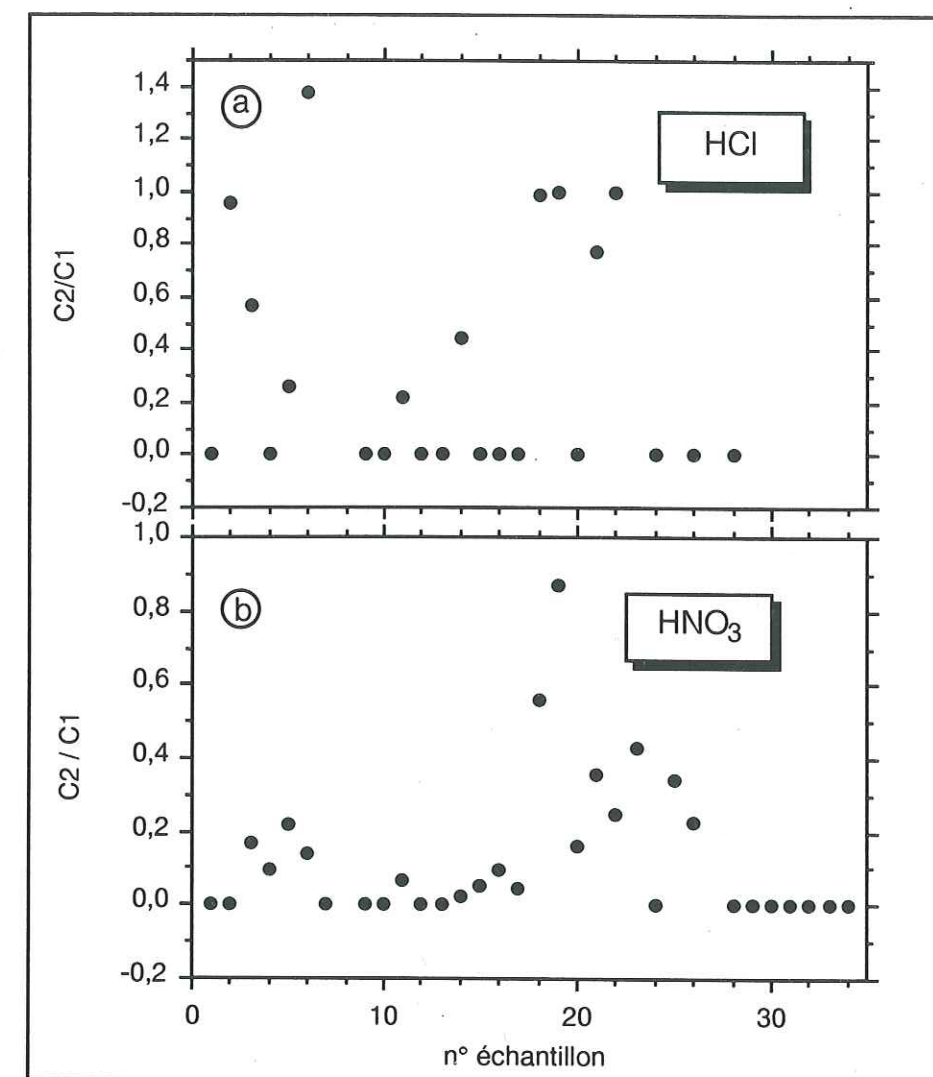


Figure 3.1 (a) : variations du rapport C2/C1 pour HCl.
(b) : variations du rapport C2/C1 pour HNO₃.

Il est possible de connaître l'influence de NaCl sur la mesure d'HCl en étudiant les concentrations en sodium mesurées sur les filtres Téflon présents dans les trois lignes de collectes. Nous emploierons les adjectifs "dénudeur" et "multiétage" pour caractériser leur appartenance à une ligne donnée.

En considérant que le sodium est entièrement d'origine marine (ce qui n'est pas tout à fait vrai au Groenland), connaissant le rapport Cl/Na dans l'eau de mer (1,8), nous en avons déduit la concentration maximale de chlore d'origine particulaire pouvant fausser nos mesures. Pour calculer cette valeur, nous n'avons pas pu utiliser les résultats déduits de l'analyse des filtres Téflon dénudeurs car, l'enduit étant du fluorure de sodium (NaF), ces filtres ont été probablement

contaminés en sodium. Nous avons utilisé les valeurs de sodium mesurées sur le porte filtres multiétagé lorsque cette ligne de prélèvements et la ligne dénudeurs avaient fonctionné simultanément et, lorsque les résultats de MSA étaient égaux aux incertitudes de mesures prés.

Sur douze échantillons comparés, un seul présente une anomalie (12-13/08). Les concentrations sur les tubes sont alors égales. Il est donc possible que le chlore mesuré soit NaCl et non HCl. Sur le reste des échantillons, la concentration de Cl^- calculée est, soit inférieure à la limite de détection, soit inférieure à la concentration mesurée sur le filtre Téflon dénudeur (tableau 3.3).

Jour	Cl^- calculé	Cl^- mesuré
2-6/7	6,9	20,51
10-12/7	$\leq \text{ld} = 6,2$	12,8
12-13/7	10,95	8,46
23-26/7	$\leq \text{ld}$	$\leq \text{ld} = 2,7$
5-6/8	$\leq \text{ld} = 6,3$	9,235
6-7/8	$\leq \text{ld} = 5,65$	$\leq \text{ld}$
7-9/8	3,64	$\leq \text{ld} = 2,9$
10-12/8	$\leq \text{ld} = 2,5$	$\leq \text{ld}$
12-13/8	27,8	$\leq \text{ld} = 4,5$
13-14/8	$\leq \text{ld} = 9,2$	25,20
16-19/8	$\leq \text{ld} = 3,4$	$\leq \text{ld} = 3,4$
20-21/8	$\leq \text{ld} = 9,5$	15,74

Tableau 3.3 : concentrations en Cl^- calculées à partir des résultats des portes filtres multiétagés et concentrations mesurées sur les filtres Téflon intercalés sur la ligne dénudeur.

Les teneurs en calcium (traceur terrigène) ont été faibles tout au long de nos prélèvements. Les artefacts causés par l'absorption de particules terrigènes sont donc négligeables.

Les interférences causées par un dépôt de particules ne semblent donc pas importantes sur l'ensemble de nos échantillons.

Des réactions en phase gazeuse peuvent aussi produire HNO_3 et HCl. Les composés organochlorés, les NO_x et les NO_y sont des espèces gazeuses susceptibles de se décomposer ou de réagir en s'absorbant sur la surface des tubes dénudeurs (Ferm, 1986 ; Roberts et al, 1987). L'évaluation de la quantité d' HNO_3 ou d'HCl produits par de tels artefacts n'est pas simple car aucune mesure atmosphérique de ces espèces gazeuses n'a été faite parallèlement à nos collectes.

Concernant le problème de l'acide nitrique, Jacob et al (1992) estiment à une vingtaine de jours (17-27) le temps de vie des NO_y dans la basse et la moyenne troposphère arctique (0-6 km) ; il serait donc possible que leurs concentrations dans la troposphère groenlandaise ne soient pas négligeables. Le peroxyacétyl nitrate (PAN) peut être, par exemple, transporté sur de très grandes distances à haute altitude. Nous reviendrons sur cette composante du cycle de l'azote lorsque nous étudierons la fonction de transfert air neige de HNO_3 , au chapitre 6. La détection de l'ion nitrite sur nos échantillons est une possible indication de la présence du PAN, d'organonitrés ou d' HNO_2 . Malheureusement, il est très difficile de contrôler les contaminations sur cet anion et, donc, d'en tirer une conclusion.

De nombreux composés organochlorés d'origines anthropique et naturelle sont présents dans l'atmosphère. Parmi ceux ci le chlorure de méthyle (CH_3Cl) (essentiellement d'origine naturelle) est le plus abondant avec des concentrations atmosphériques de 600 à 700 pptv (Cicerone, 1981). Son temps de vie supérieur à un an laisse supposer, malgré l'absence de mesures au Groenland, qu'il est présent dans l'atmosphère de Summit. La contribution de ce composé à la formation d'HCl sur les tubes dénudeurs est peu probable si l'on se réfère à la variabilité des teneurs observées sur le second tube et à la faible variabilité des concentrations atmosphériques de CH_3Cl que l'on peut attendre.

Nous avons évoqué jusqu'à présent les mécanismes entraînant une surestimation des concentrations en HNO_3 et en HCl, mais nous pouvons simplement expliquer la présence de ces deux gaz sur le second tube, par un défaut de piégeage qui tendrait alors, à minimiser les teneurs atmosphériques mesurées. Cette sous-estimation est due, soit à une saturation des sites d'absorption des tubes, soit à une diffusion trop lente des gaz causée par l'environnement météorologique local.

Eatought et al (1985) ont étudié la diffusion d' HNO_3 dans l'air à 25 °C, à l'aide de tubes dénudeurs (enduit : acide tungstique) en regardant l'influence du taux d'humidité relative. Leur efficacité de prélèvement diminue lorsque l'humidité augmente. Ils expliquent ce processus par la formation de molécules d' HNO_3 hydratées, $\text{HNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ qui ont un coefficient de diffusion dans l'air plus faible que celui d' HNO_3 ($D \leq 0,10 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour $D = 0,12 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Cependant cette baisse d'efficacité peut être justifiée par une solubilisation du revêtement du tube en présence de vapeur d'eau. Le potentiel absorbant de l'enduit est alors réduit (Duhram and Stockburger, 1986). Un tel comportement dépend alors du revêtement utilisé.

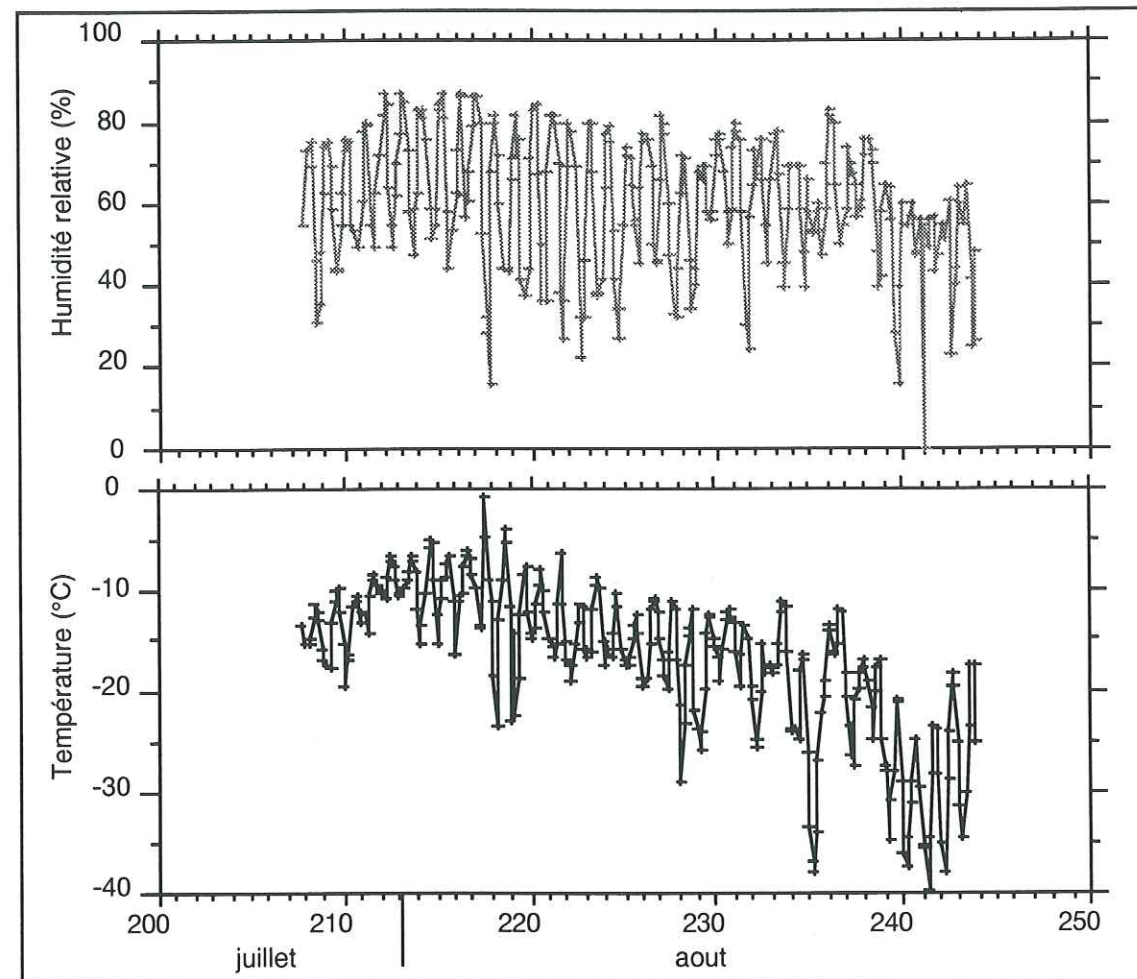


Figure 3.2 : Variations de la température ($^{\circ}\text{K}$) et de l'humidité relative (%) en juillet et août 1991.

La mise en évidence de tels phénomènes est possible aux moyennes latitudes car les durées de prélèvements intègrent un laps de temps où le taux d'humidité relative est quasiment constant. Ce n'est en revanche pas le cas dans les régions polaires où nos temps de prélèvement étaient au minimum d'une journée. Or l'humidité relative et la température subissent de sévères fluctuations en 24 heures, particulièrement en été (figure 3.2). Evaluer l'influence des paramètres climatologiques sur le comportement des tubes est donc impossible.

Un mauvais piégeage peut être aussi causé par une capacité d'adsorption du revêtement trop faible. La quantité de NaF déposée sur les tubes dénudeurs est proportionnelle au signal de conductivité détecté au cours de l'analyse de la solution de lessivage des dits tubes. Nous avons étudié le rapport de concentrations sur les deux tubes placés en série sur la ligne de prélèvement, en fonction du rapport entre la somme des teneurs en HNO_3 et en HCl collectées sur le premier tube et la valeur de la conductivité du pic de fluor (figures 3.3 (a) et (b)). Nous en concluons que nous

n'avons pas eu de problèmes de saturation des tubes dénudeurs, au cours de la saison ATM91.

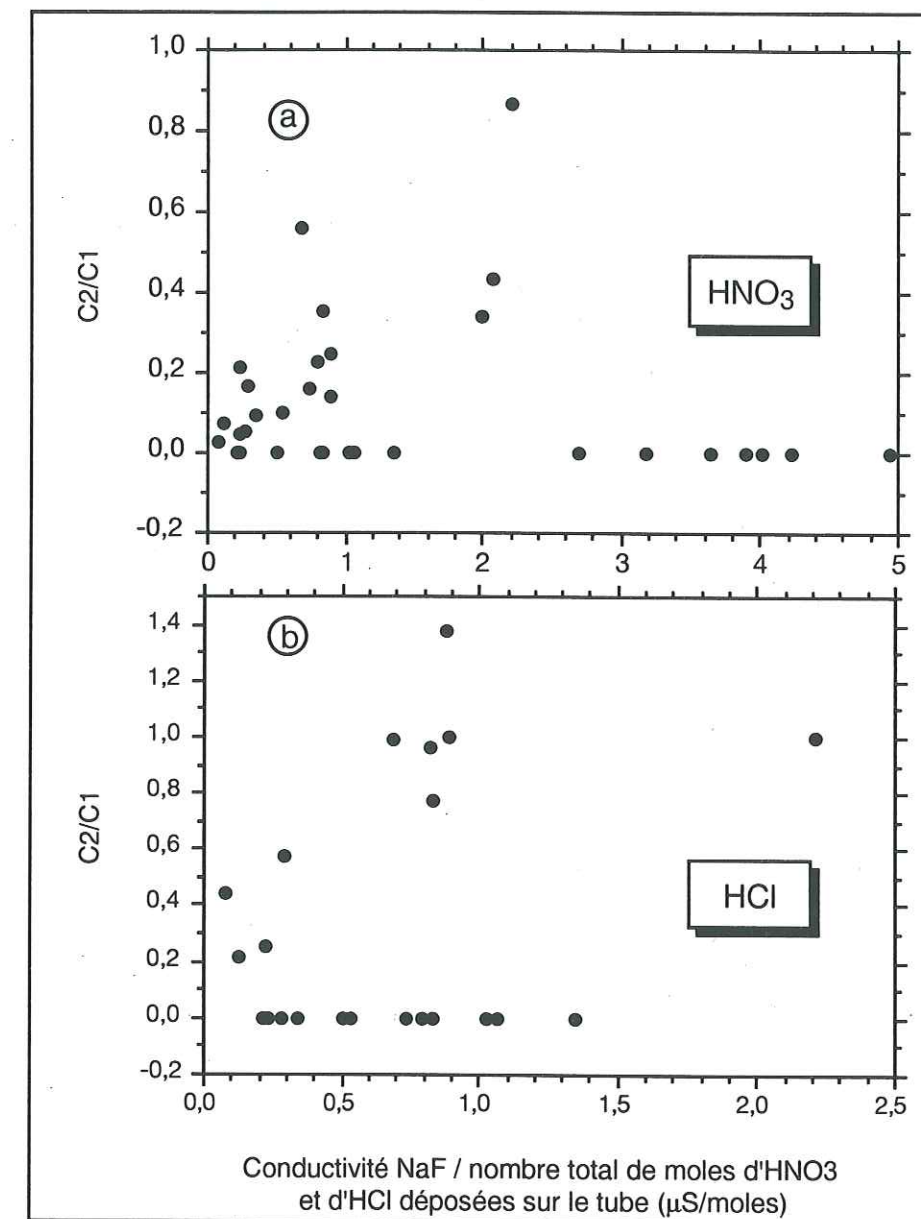


Figure 3.3. : rapport pic de conductivité NaF sur nombre de moles totales d' HNO_3 et d' HCl en fonction du rapport des concentrations mesurées sur deux tubes dénudeurs placés en série. (a) : HNO_3 (b) : HCl .

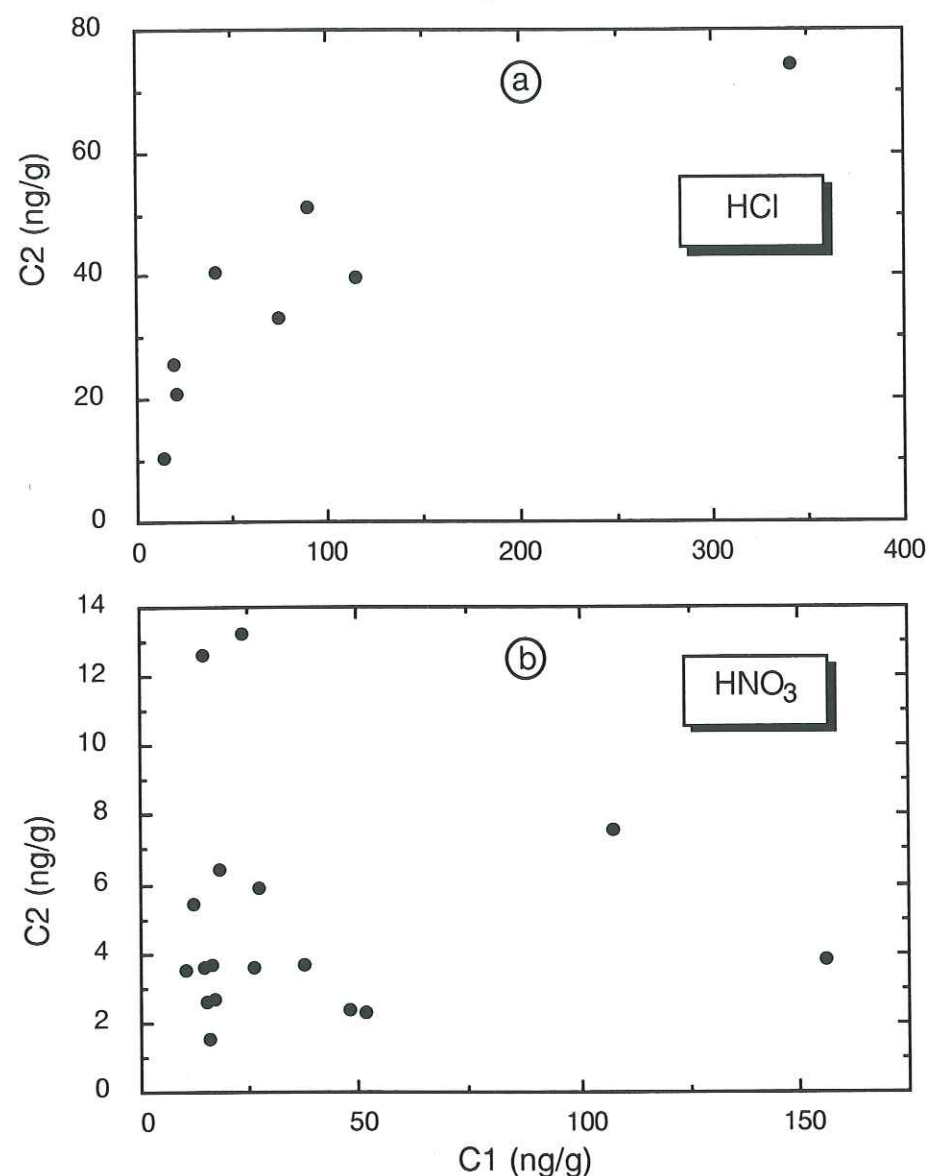


Figure 3.4. : variations de la concentration mesurée sur le 2nd dénudeur en fonction de la concentration mesurée sur le 1^{er} pour HCl (a) et HNO₃ (b).

En conclusion, l'ensemble de cette étude ne nous permet pas d'indiquer définitivement si nous avons sous-estimé ou surestimé les concentrations atmosphériques de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique. Cependant, HNO₃ a toujours été majoritairement piégé sur le premier dénudeur ce qui n'est pas le cas d'HCl. La figure 3.4 montre de plus que la concentration de HNO₃ présente sur le second tube reste indépendante de la concentration observée sur le premier tube ce qui semble éliminer un problème d'efficacité de piégeage. L'acide nitrique présent sur le second tube pourrait être lié à une interaction d'un autre composé azoté comme le PAN mais l'absence de mesure de ce composé à Summit probablement

fortement variable d'un jour sur l'autre ne nous permet pas de conclure. A l'inverse, la figure 3.4 suggère que le problème de HCl pourrait tout d'abord être un mauvais piégeage comme le suggère la dépendance des concentrations observées. Nous poursuivrons notre travail en ne considérant que les teneurs mesurées sur les premiers tubes pour ce qui concerne HNO₃. Pour HCl, nous additionnerons les concentrations mesurées sur les deux tubes dénudeurs en ayant toujours à l'esprit qu'ainsi nous n'obtenons qu'un ordre de grandeur de la concentration d'HCl.

2.2. Cas des filtres Nylon.

Le rapport des concentrations en HNO₃ mesurées sur le second et sur le premier filtre Nylon oscille entre 1,1 et 0. (tableau 3.4 et figure 3.5). Nous n'avons pas exploité les données de HCl car, comme nous l'avons déjà mentionnée, la méthode de prélavage utilisée ne nous a pas permis d'atténuer les fluctuations et les valeurs des blancs.

De même que pour les tubes dénudeurs, les teneurs en HNO₃ mesurées sur le second filtre Nylon peuvent être dues soit à un piégeage médiocre, soit à une production homogène d'HNO₃ sur les deux filtres.

Talbot et al (1990) attribuent les concentrations mesurées sur leur second filtre, à des réactions qui mettent en jeu des gaz, tels que l'ozone ou des organonitrés, et les molécules composant la fibre Nylon. La présence d'HNO₃ varierait alors essentiellement en fonction de l'origine et de l'histoire de la masse d'air atteignant le site de prélèvement.

D'autre part, Brice et al (1982). ont montré expérimentalement que quelque soit le taux d'humidité relative, pour de basses températures (jusqu'à - 20°C) les filtres Nylon piègent efficacement HNO₃ (efficacité supérieure à 95 %). De même Durham and Stockburger (1986) ont constaté que l'humidité relative ne jouait pas sur les valeurs d'efficacité de leurs tubes dénudeurs dont les parois sont recouvertes de Nylon.

Ces différentes études tendraient à prouver qu'au cours de la saison ATM 91, des gaz pouvant libérer HNO₃ ont été captés par nos filtres Nylon.

date	C(HNO ₃) (1) (ng m ⁻³)	C(HNO ₃) (2) (ng m ⁻³)	erreur sur C1 (ng m ⁻³)	erreur sur C2 (ng m ⁻³)	ld (ng m ⁻³)
23-25/6	20,269	9,66	4,475	3,211	4,493
1/2/07	13,275	5,41	4,297	3,737	5,950
2/6/07	14,953	15,8	6,481	6,542	9,760
6/8/07	20,268	17,6	5,062	4,747	5,946
8/9/07	33,509	31,8	10,140	9,971	13,618
10/12/07	25,705	19,6	6,809	6,156	8,415
12-13/7	10,965	9,3	5,243	5,144	8,031
13-15/7	15,527	5,91	3,768	2,809	4,298
15-17/7	17,261	10,5	3,920	3,102	4,113
17-18/7	22,542	8,72	5,522	4,156	6,362
18-22/7	39,627	8,04	7,281	2,633	3,663
23-26/7	40,618	5,39	7,244	1,698	2,324
26-31/7	18,748	5,38	3,621	1,800	2,526
2/5/08	16,052	7,2	3,254	2,072	2,708
5/6/08	17,838	4,63	6,088	5,290	8,603
6/7/08	16,493	≤ ld	6,021		8,697
7/9/08	16,345	2,94	4,084	2,961	4,799
9/10/08	19,052	≤ ld	6,955		10,047
10/12/08	13,226	5,86	3,495	2,813	4,311
12-13/8	11,7	≤ ld	6,016		9,311
13-14/8	7,002	≤ ld	6,210		10,019
14-16/8	8,514	5,34	2,885	2,642	4,067
16-19/8	7,423	3,48	2,516	2,239	3,546
19-20/8	32,237	≤ ld	9,126		11,810
20-21/8	8,118	≤ ld	7,596		12,280
21-22/8	8,923	4,93	6,025	5,883	9,577
22-24/8	5,995	3,19	3,645	3,535	5,746
24-26/8	7,231	4,52	3,797	3,667	5,893
26-27/8	19,399	≤ ld	8,218		12,319
27-28/8	23,227	6,13	8,336	7,357	11,979
28-29/8	10,237	6,93	8,264	8,159	13,278

Tableau 3.4 : concentrations et erreurs associées de l'acide nitrique collecté sur les filtres Nylon.

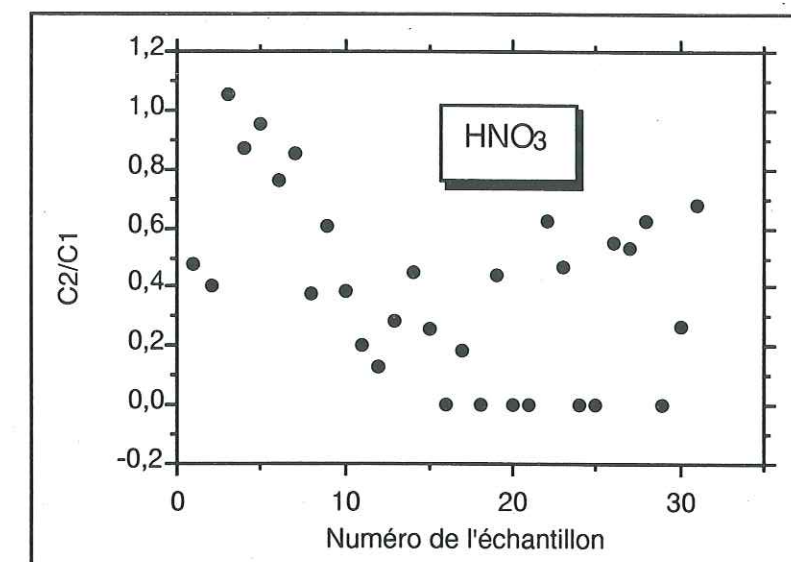


Figure 3.5 : variations du rapport entre les concentrations mesurées sur deux filtres Nylon placés en série pendant la saison ATM91.

2.3 comparaisons des données HNO₃ dénudeurs et des données Nylon.

De nombreuses intercomparaisons entre les méthodes de mesures d'HNO₃ aux moyennes latitudes sont répertoriées dans la littérature (Spicer et al, 1982 ; Héring et al, 1988 ; Anlauf et al, 1986). Elles sont généralement en bon accord, dans une gamme de concentrations variant de 0,5 µg.m⁻³ à 50 µg.m⁻³. Les intercomparaisons en région de bruit de fond sont beaucoup plus rares. Seuls, Grégory et al (1990) ont comparé dénudeurs et filtres Nylon dans une échelle de concentrations fluctuant entre 70 ng.m⁻³ et 800 ng.m⁻³. Si pour des valeurs supérieures à 300 ng.m⁻³, ces deux méthodes donnent des résultats voisins, il n'en va pas de même pour la mesure de teneurs atmosphériques plus faibles.

En général, les filtres Nylon ont une légère tendance à surestimer les teneurs en HNO₃ par rapport aux tubes dénudeurs. Cette différence est attribuée à l'évaporation des particules de nitrate sur le filtre Téflon précédant les filtres Nylon sur les porte filtres multiétagés.

Pour comparer les résultats obtenus à l'aide de nos méthodes de prélèvements, nous n'avons tenu compte que des concentrations mesurées sur le premier tube et le premier filtre.

Pour les faibles valeurs d'HNO₃ (<30 ng.m⁻³), les dénudeurs et les filtres Nylon donnent des résultats semblables (figures 3.6 et 3.7). Nous n'avons, malheureusement disposé que d'une seule valeur largement supérieure à la limite de

détection ($C(\text{dénudeur})=150 \text{ ng.m}^{-3}$ et $C(\text{Nylon})=40 \text{ ng.m}^{-3}$) ; la différence entre dénudeur et Nylon s'est révélée importante même sur la grandeur normalisée %diff ($\%diff = 100 |C_{den} - C_{nyl}| / \text{moyenne}(C_{an}, C_{nyl})$). Cet écart ne peut s'expliquer par une contamination des dénudeurs car ce point est en concordance avec les points le précédant et lui succédant (apparition d'un pic d' HNO_3 à la mi - juillet).

Pour comparer correctement dénudeurs et filtres Nylon, il est indispensable d'effectuer de nouvelles mesures en veillant à ce que la masse d' HNO_3 récoltée sur les filtres et sur les tubes dénudeurs soit fortement supérieure à la limite de détection (un à deux ordres de grandeur).

Nous n'avons pas comparé les teneurs en particules de nitrate car toutes les teneurs mesurées sont proches de la limite de détection donc entachées d'erreur.

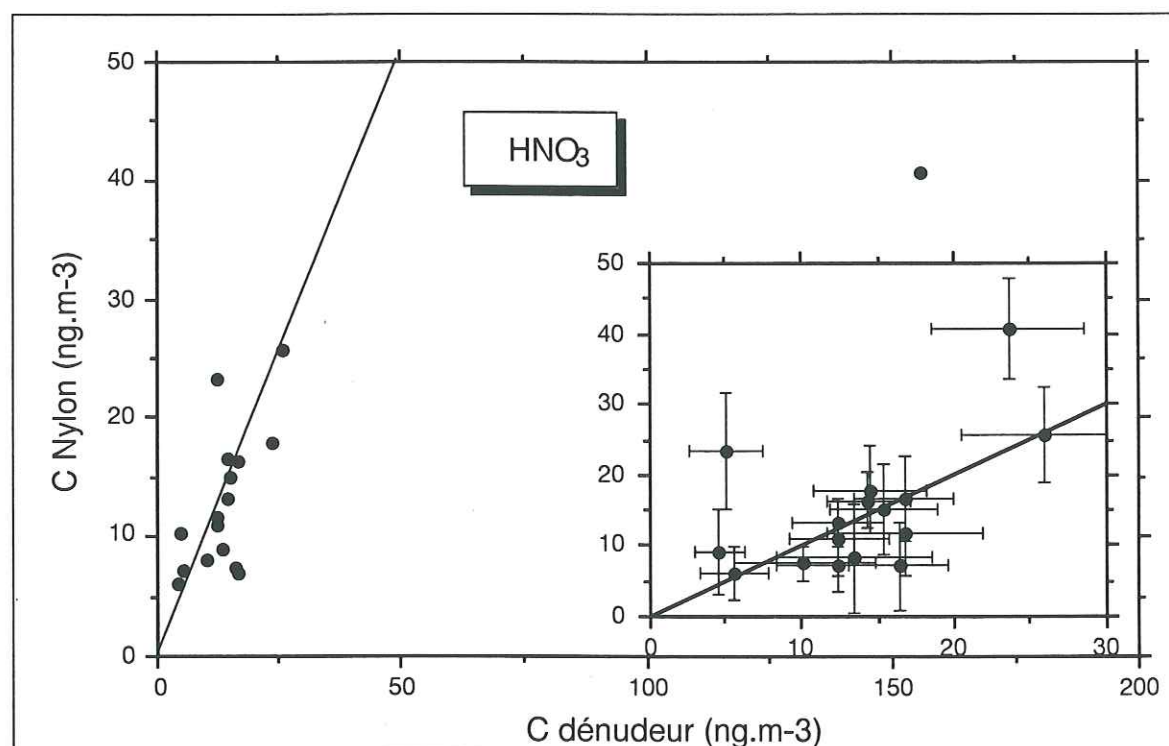


Figure 3.6 : comparaisons entre les teneurs en HNO_3 mesurées sur les filtres Nylon et les tubes dénudeurs.

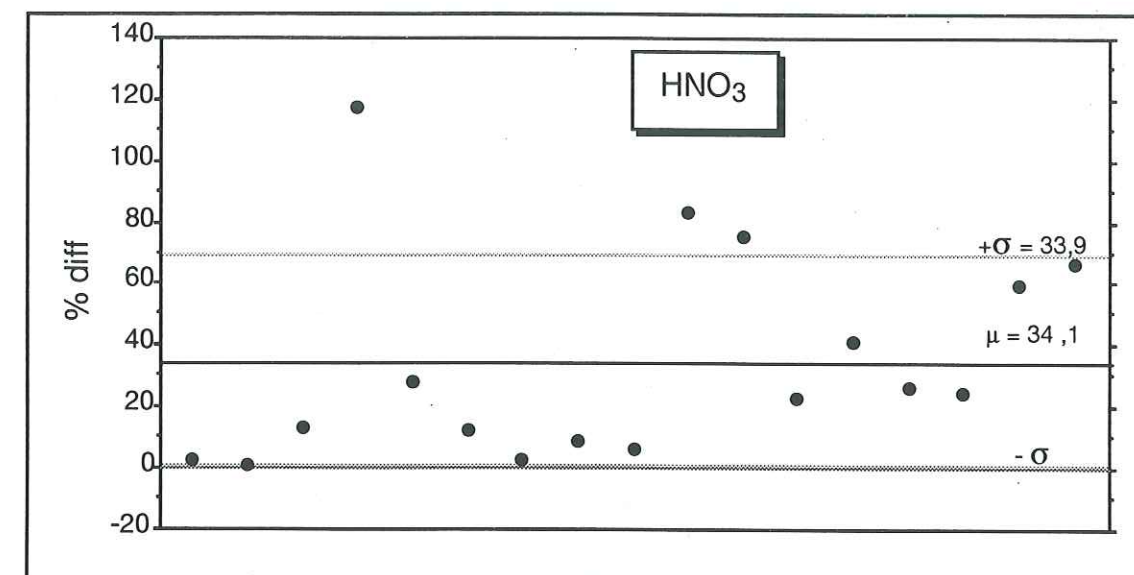


Figure 3.7 : variations de %diff au cours de ATM91.

3. Conclusion.

Tout au long de ce chapitre, nous avons constaté que l'étude rigoureuse d'une espèce chimique gazeuse donnée nécessite de mesurer simultanément les teneurs de ces précurseurs (gazeux ou particulaires) sur le site de prélèvements.

De plus une calibration absolue de nos instruments de mesure est indispensable, au préalable, ceci dans les conditions simulant en laboratoire les paramètres climatologiques propres aux régions polaires. Elle permettrait de vérifier la justesse des calculs théoriques d'efficacité par des mesures expérimentales et de déterminer avec précision l'erreur relative à la reproductibilité des instruments de mesures atmosphériques.

Malgré ces réserves, le prélèvement par tubes dénudeurs nous semble plus fiable par rapport à la collecte par filtres Nylon. Bien qu'ils soient difficiles à mettre en place sur un site tel que Summit, ils présentent plus d'avantages, d'après nos mesures, que les filtres Nylon. Leurs blancs sont peu élevés ou peuvent être facilement améliorés ; HNO_3 est en grande partie piégé dès le premier tube. En ce qui concerne HCl , de plus amples investigations sont nécessaires afin de déterminer si deux dénudeurs suffisent à le piéger entièrement et de vérifier l'absence d'autres composés chlorés capables d'interférences.

Par contre, la différence de concentrations en HNO_3 mesurées sur deux filtres Nylon placés en série, est trop faible pour permettre une exploitation correcte des résultats.

ETUDE D'HNO₃ ET D'HCl DANS L'AIR ET DANS LA NEIGE DE SUMMIT.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ACIDE NITRIQUE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DANS L'AIR ET DANS LA NEIGE DE SUMMIT.

1. Introduction.

L'étude de la composition chimique de la neige et de la glace polaire est une possibilité de reconstituer les variations de la composition chimique de l'atmosphère passée. Cependant, l'interprétation approfondie des informations chimiques extraites des couches de neige en terme de composition chimique de l'atmosphère a été limitée par méconnaissance des mécanismes impliqués dans la chaîne de transfert air neige. La compréhension de cette relation entre l'atmosphère et la neige est rendue difficile par le nombre de processus mis en jeu aussi bien microphysiques (formation de la précipitation, modes de dépôt, effets postérieurs au dépôt, ...) que macrophysiques (changements de masse d'air, échanges entre la troposphère libre et la couche limite troposphérique). Les phénomènes impliqués sont probablement plus complexes encore pour des espèces gazeuses que pour des espèces particulières.

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'étude du transfert air neige du nitrate et du chlorure. Le bilan ionique des précipitations polaires récentes suggérerait que le nitrate et une partie de chlorure sont présents dans l'atmosphère polaire (Antarctique, comme Groenland) sous forme d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique gazeux (Legrand et Delmas, 1988 ; Legrand et Kirchner, 1990 ; Whitlow et al, 1992).

Par ailleurs, des études antérieures mettaient en avant certaines anomalies dans les concentrations de ces deux espèces.

Par exemple, la forte variabilité géographique des teneurs en nitrate de la neige antarctique (Legrand et Delmas, 1986) restait difficile à interpréter en terme de composition chimique de l'atmosphère. En effet, la présence de HNO_3 dans l'atmosphère antarctique résulte d'un apport en provenance de sources très éloignées de ce continent ; au vu du temps de vie de ce composé, en particulier durant la nuit polaire, on pouvait plutôt attendre une distribution homogène.

De même, les quantités de chlore en excès (et donc d'acide chlorhydrique) sont très différentes dans les couches de neige déposées sur la région du haut plateau antarctique (Legrand et Delmas, 1988).

Toutes ces observations semblent suggérer une mauvaise transcription du signal atmosphérique par la neige.

En menant de front une étude de la composition de l'atmosphère et des dépôts neigeux en nitrate et en chlorure, nous allons essayer de cerner les processus les plus importants intervenant dans l'incorporation de ces deux composés chimiques dans la neige de Summit.

Nous commencerons par présenter les mesures atmosphériques en discutant l'influence des échanges "troposphère libre - couche limite" et la partition gaz-aérosols. Nous examinerons ensuite l'évolution temporelle de la teneur en NO_3^- et en Cl^- à la surface du manteau neigeux après une chute de neige et les variations observées dans des puits. Après avoir discuté des possibles modes de dépôt mis en jeu, nous conclurons ce chapitre par une rapide discussion sur la géochimie et l'origine possible de ces composés dans l'atmosphère de Summit.

2. Etude d' HNO_3 et d' HCl dans la troposphère de Summit.

2.1 Résultats.

Nous désignerons la phase aérosol du chlorure et du nitrate respectivement par pCl^- et pNO_3^- . Nous n'évoquerons que les données d' HCl , d' HNO_3 , pCl^- et pNO_3^- obtenues à l'aide de la ligne de prélèvements dénudeurs (voir chapitre 3). Pour les données de sel de mer, nous utiliserons les données de la ligne porte filtres multiétiqué.

La saison ATM91 a été marquée par des conditions météorologiques très perturbées avec de fréquentes chutes de neige et peu de jours de ciel dégagé. Cette succession de perturbations indiquait a priori un brassage des différentes couches atmosphériques beaucoup plus intenses, notamment par rapport à la saison ATM90.

Les concentrations atmosphériques d' HNO_3 sont restées voisines de 20 ng.m^{-3} (8 pptv) durant l'été 1991 excepté pendant une dizaine de jours en fin juillet. En effet, cette période a été marquée par un pic dont le maximum atteint correspondait à une concentration égale à 218 ng.m^{-3} (85 pptv) (figure 4.1a).

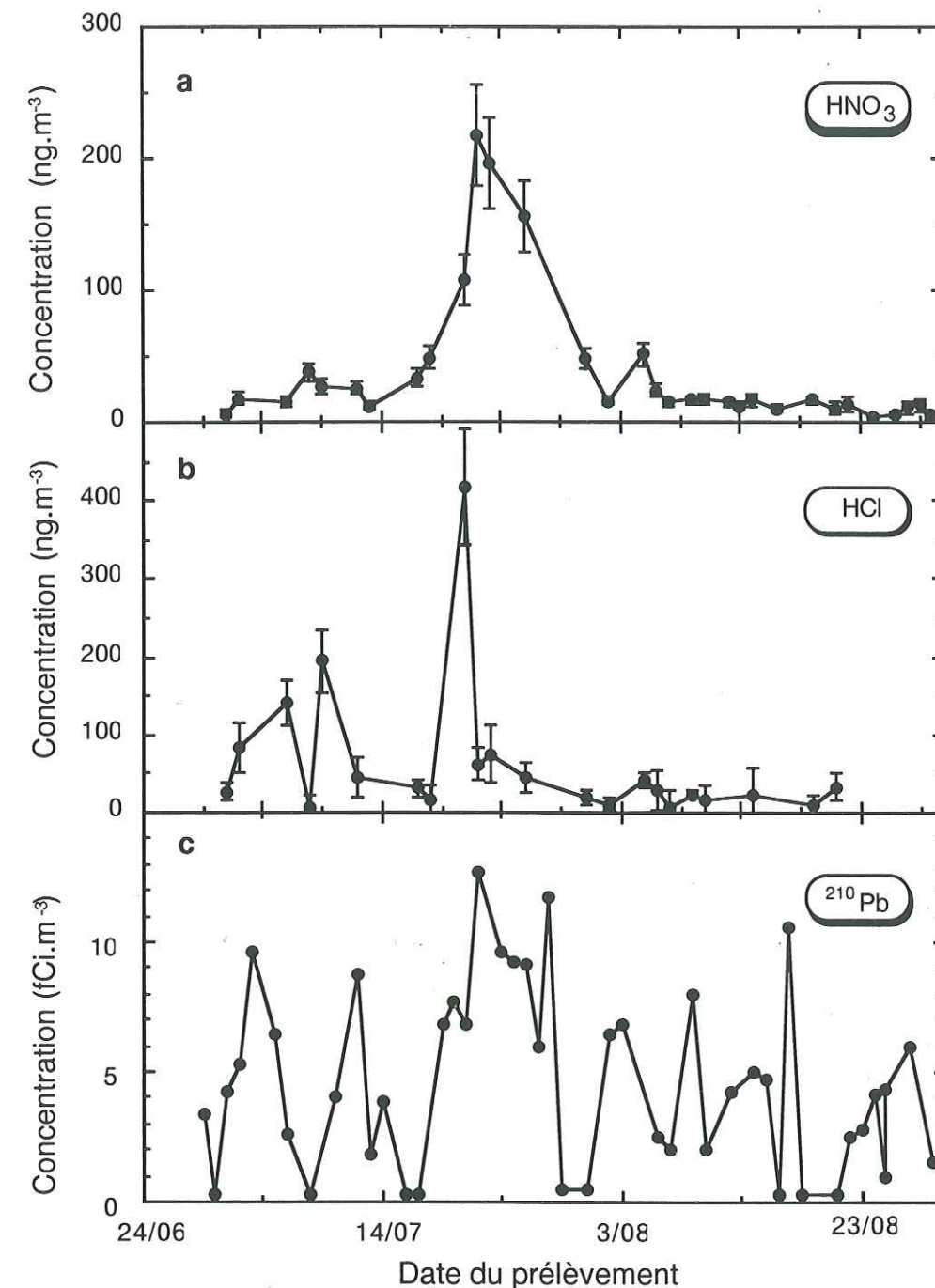


Figure 4.1 : variations des teneurs atmosphériques en HNO_3 (a), HCl (b) et ^{210}Pb (c) pendant la campagne ATM91.

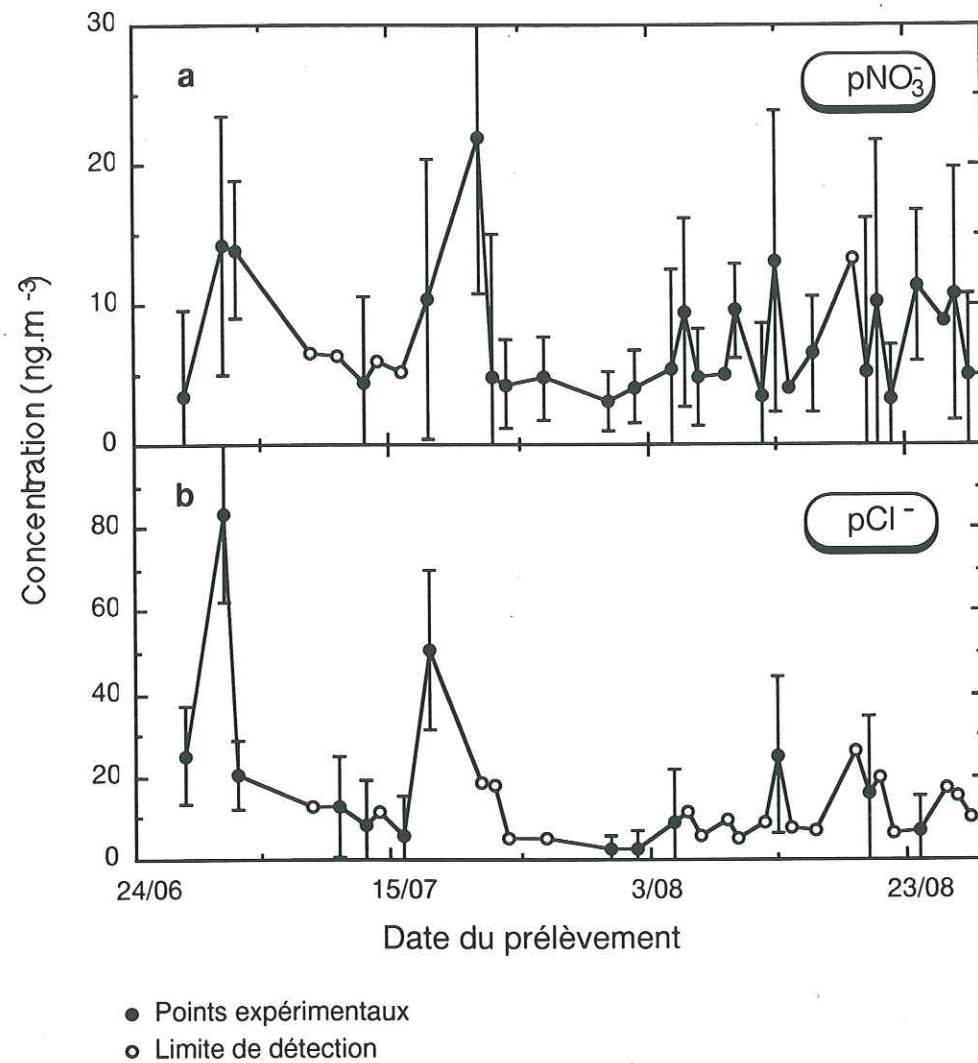


Figure 4.2 : variations de $p\text{NO}_3^-$ (a) et $p\text{Cl}^-$ (b) pendant ATM 91 (les points blancs correspondent à la limite de détection).

L'enregistrement des concentrations atmosphériques d'HCl est beaucoup plus accidenté que celui d' HNO_3 , avec des concentrations du même ordre de grandeur qu' HNO_3 (figure 4.1b).

Les teneurs en $p\text{NO}_3^-$ et en $p\text{Cl}^-$ sont restées au voisinage de la limite de détection pendant toute la campagne de prélèvement du fait des faibles volumes échantillonnés (figure 4.2a et b). Néanmoins, les variations du nitrate total et du chlorure total en fonction d' HNO_3 et d'HCl confirment les hypothèses avancées à partir de l'étude du bilan ionique des précipitations (figures 4.3 a et b ; lorsque $p\text{NO}_3^-$ et $p\text{Cl}^-$ étaient inférieures à la limite de détection (ld), nous avons pris comme valeur par défaut celle de ld), à savoir : dans l'atmosphère de Summit, le nitrate et le chlorure sont présents principalement sous forme d' HNO_3 et d'HCl gazeux.

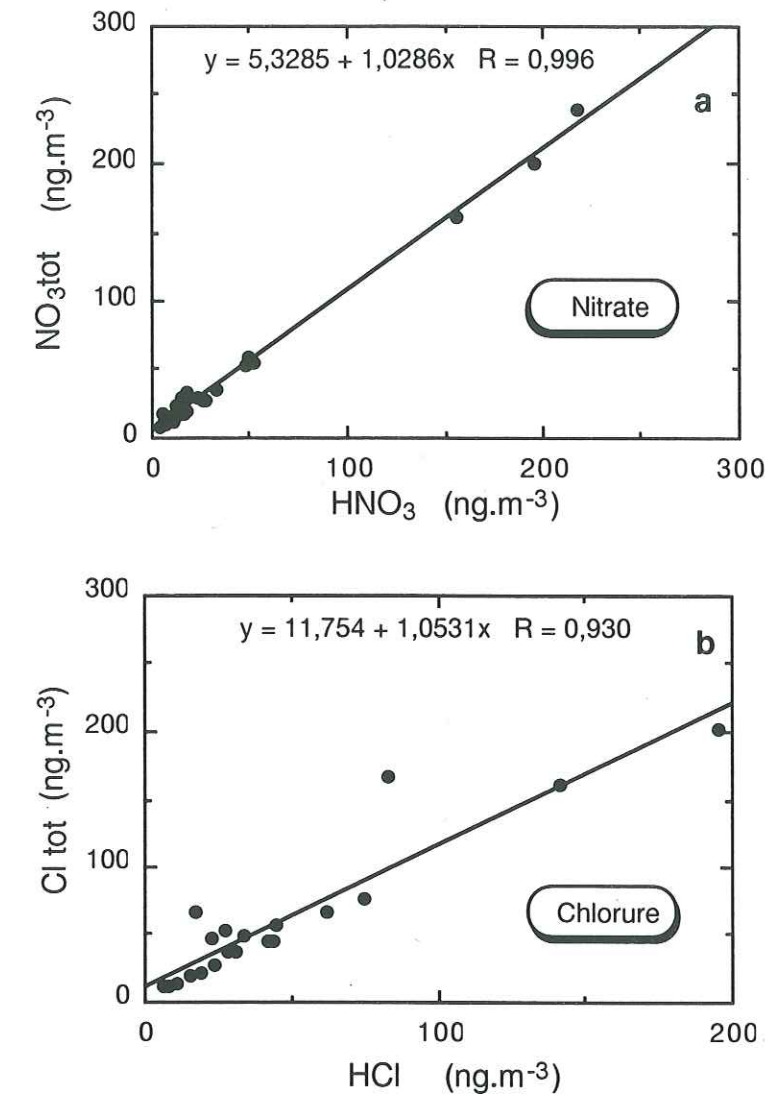


Figure 4.3 : variations du nitrate total et du chlore total en fonction respectivement de HNO_3 (a) et de HCl (b).

Les variations du rapport $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ sont présentées sur la figure 4.4. La valeur moyenne de ce rapport (0,9) est inférieure au rapport marin, en accord avec les données obtenues lors de la saison ATM 90 (Dibb et al, 1992). Ce rapport peut être surestimé car nous n'avons pas pris en compte la composante terrigène du sodium. Il peut être aussi sous-estimé à cause de réactions du sel de mer avec HNO_3 sur le filtre Téflon entraînant un dégazage d'HCl.

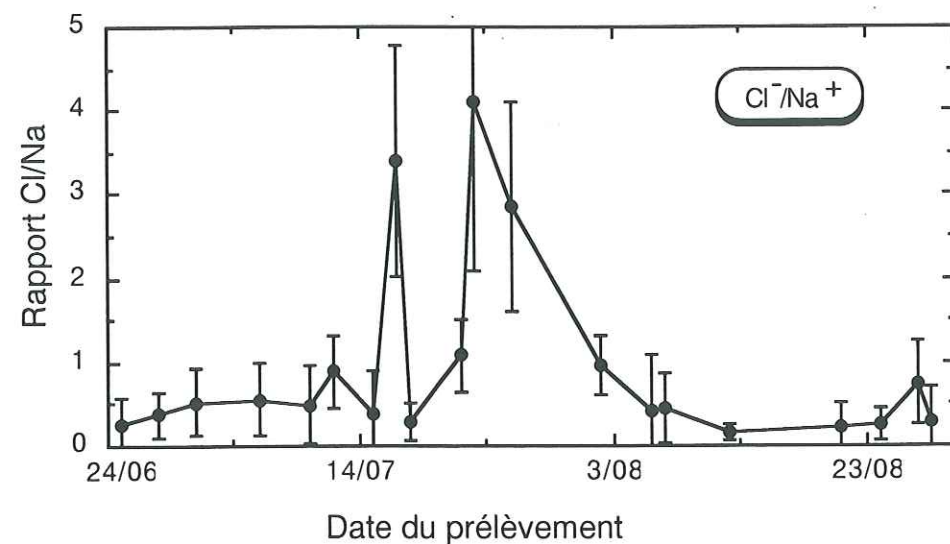


Figure 4.4 : variations du rapport Cl^-/Na^+ (les concentrations étant exprimées en ng.g^{-1}) pendant ATM91.

2.2. Interprétation des profils atmosphériques.

2.2.1. Echanges troposphère libre couche limite.

La troposphère polaire est caractérisée par la présence quasi permanente de couches d'inversion d'intensités variables suivant les saisons. Ce phénomène météorologique peut limiter les échanges entre la troposphère libre et la couche limite. Pour interpréter correctement les résultats de prélèvements atmosphériques effectués dans la couche limite, il est important de savoir si les enregistrements atmosphériques d'un composé donné sont représentatifs de l'importance des échanges entre la troposphère libre et la couche limite ou bien de la composition chimique de la masse d'air atteignant Summit au moment du prélèvement. En effet, il serait vain, dans le premier cas de figure de relier la composition chimique de la couche limite avec celle de la neige issue principalement de précipitations générées dans la troposphère libre.

Sanak (1983) a montré par exemple, que les concentrations de radioéléments collectés à la base de Dumont d'Urville (Antarctique) ne sont pas représentatives de la troposphère globale pendant l'hiver austral, période durant laquelle persiste une forte couche d'inversion. En Arctique, des mesures de part et d'autre de la couche d'inversion montrent qu'au printemps, la couche limite est appauvrie en

impuretés par rapport à la troposphère libre (Oltmans et al, 1989 ; campagne AGASP).

L'étude couplée de radioéléments tels que le ^{210}Pb et le ^7Be permet d'appréhender l'importance de ce phénomène (Dibb, 1990 ; Dibb et al, 1992a ; Dibb, 1992b). En effet, Dibb et al (1992a) montrent que des variations de ^{210}Pb et de ^7Be corrélées et de faibles amplitudes temporelles sont causées par des processus locaux propres à la couche limite, ces deux radioéléments étant issus de sources très différentes (le ^{210}Pb est lié à des aérosols submicromiques générés à basse altitude en atmosphère continentale ; le ^7Be est lui aussi associé à des aérosols submicromiques mais il est formé dans la basse stratosphère et la haute troposphère).

Contrairement aux campagnes DGASP, ATM89 et ATM90, en 1991 les concentrations atmosphériques de ^{210}Pb et de ^7Be n'étaient pas corrélées, exceptée la dernière quinzaine de juillet (Dibb, 1992b), confirmant ainsi l'observation météorologique d'un brassage important des différentes couches atmosphériques durant l'été 1991.

D'après le profil du ^{210}Pb (figure 4.1c) (Dibb, 1992b), le pic d' HNO_3 correspondant à la deuxième quinzaine de juillet est accompagné d'un pic de ^{210}Pb de même amplitude temporelle. Nous n'avons pas reporté ici le profil du ^7Be qui montre une même tendance (Dibb, 1992b). L'activité du ^{210}Pb et du ^7Be durant cette épisode particulier est typique de la haute troposphère arctique (Dibb et al, 1992c). Or cette période n'a pas été marquée par une diminution de l'intensité et de la fréquence des couches d'inversion. Dibb (1992b) en conclut que des vents subsidants sont susceptibles d'être responsables d'échanges verticaux importants entre la troposphère libre et la couche limite malgré la présence de couches d'inversion même très prononcées.

Le pic d' HNO_3 que nous observons est donc vraisemblablement associé à l'arrivée d'une masse d'air frais d'origine continentale. La trajectographie du 16 juillet 1991 suggère que la troposphère de Summit a été soumise à un régime de masses d'air originaires de Sibérie centrale (Kahl, communication personnelle).

Le bruit de fond d'acide nitrique dans la troposphère libre arctique (75 ng.m^{-3} ; Talbot et al, 1992) est largement supérieur (d'un facteur 3) à celui détecté à Summit. Bien qu'on puisse imputer cette différence à une variabilité annuelle du bruit de fond, la présence fréquente de brouillard ou de nuages de basse altitude dans la troposphère de Summit en été, peut entraîner une solubilisation

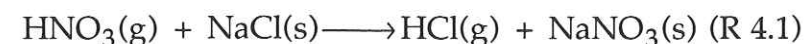
importante d' HNO_3 dans les gouttelettes nuageuses. La fréquence élevée des pic de ^{210}Pb suggère aussi que l'enchaînement des phases d'alimentation et d'appauvrissement de la couche limite de Summit est rapide. Nos durées importantes de prélèvements intègrent souvent ces deux phases. Si HNO_3 est déposé à la surface de la neige ou piégé dans les gouttelettes rapidement, il est logique de trouver un bruit de fond plus faible par rapport à celui de la troposphère libre.

De part leur aspect "accidenté", les variations atmosphériques d' HCl sont plus difficiles à interpréter que celles d' HNO_3 . Le pic de concentrations en HNO_3 détecté mi juillet s'identifie mal dans l'enregistrement d' HCl . Le pic de 400 ng/m^3 d' HCl correspond au début de cet épisode de contamination de la troposphère de Summit. Nous suggérons que ce phénomène est dû au changement de régime d'échanges entre la troposphère libre et la couche limite. Nos mesures traduisent peut être l'arrivée massive d' HCl qui s'était antérieurement accumulé dans la troposphère libre. Celle ci étant alors alimentée par une masse d'air continentale, l'alimentation de la région de Summit en HCl n'a pas continué contrairement à HNO_3 .

Le niveau du bruit de fond d' HCl peut être commenté de la même façon que celui d' HNO_3 . Vierkorn-Rudolph et al (1984) mesurent des concentrations d' HCl environ égales à 100 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ dans la moyenne troposphère, le long des côtes norvégiennes. Si on se fie aux trajectographies de masse d'air (courant d'est), leurs valeurs sont représentatives du bruit de fond estival de la troposphère libre de l'Arctique de l'est. Nos valeurs de bruit de fond sont donc inférieures d'un facteur 2,5 par rapport à celles obtenues par Vierkorn-Rudolph et al (1984).

2.2.2. Fractionnement gaz aérosols.

Le nitrate présent à l'état d'aérosol peut être dû à la fixation d' HNO_3 sur des particules terrigènes, ou encore à des réactions mettant en jeu les particules de sel de mer (R 4.1) ou l'ammoniac (R 4.2) :



Notre rapport $\text{HNO}_3/\text{pNO}_3^-$ est plus élevé que celui généralement mesuré en troposphère libre de bruit de fond (tableau 4.1), et ceci malgré une incertitude importante sur nos valeurs de pNO_3^- qui sont proches de la limite de détection.

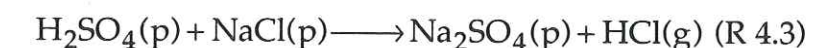
Références	Huebert et Lazrus (1980)	Galasyn et al (1987)	Norton et al (1992)	Talbot et al (1992)	ce travail
$\text{HNO}_3/\text{pNO}_3^-$	2	4	3,5	2 (>60°N) et 4,35	9,2

Tableau 4.1. : valeurs du rapport $\text{HNO}_3/\text{pNO}_3^-$ dans la troposphère de bruit de fond.

De manière générale, le déficit du nitrate aérosol par rapport à HNO_3 en région de bruit de fond est dû à leurs différences de temps de vie dans la troposphère libre. En effet, pNO_3^- se déposera plus rapidement qu' HNO_3 par sédimentation car cet aérosol est généralement de taille importante (de 1 à 6 μm) (Chatfield et al, 1985). Ce phénomène de ségrégation est probablement plus important dans l'atmosphère polaire de bruit de fond, qui, en été, est marquée par une absence d'aérosol micronique.

La principale source de chlore minéral atmosphérique est le sel de mer. Généré sous forme de particules solides ou liquides à la surface des océans, le sel de mer se redépose très rapidement par dépôt sec et par dépôt humide. Cependant, une partie non négligeable (3 à 20 %) séjourne dans l'atmosphère et subit alors un processus dit de fractionnement, entraînant un dégazage de vapeur d'acide chlorhydrique (Martens et al, 1973 ; Cicerone, 1981 ; Keene et al, 1990).

Ce processus de libération d'acide chlorhydrique se produit lorsque les particules de sel de mer se sont suffisamment acidifiées suivant ($\text{pH} < 3$) les réactions R4.1 et R4.3 (Clegg et Brimblecombe, 1985 ; Brimblecombe et Clegg, 1988 ; Legrand et Delmas, 1988 ; ...).



D'autres molécules telles que les NO_x sont parfois suspectées de participer à ce phénomène mais quelque soit le schéma réactionnel, on assiste en dernière étape au dégazage d' HCl (Keene et al, 1990).

La grande différence entre les concentrations d' HCl et pCl^- peut être due à une circulation atmosphérique beaucoup moins marquée en été par rapport aux autres saisons, entraînant une exposition plus importante des aérosols marins au phénomène de fractionnement. Ce phénomène a d'ailleurs été avancé par

Legrand et Delmas (1988) pour expliquer l'apparition de chlore en excès en été, saison propice au vieillissement de l'aérosol marin.

3. Etude du nitrate et du chlorure dans la neige de Summit.

Dans cette étude, nous n'avons pas tenu compte de la fraction de chlore associée au sel de mer. De cette manière, nous avons majoré légèrement la concentration de chlore acide présent dans la neige. En effet, dans les couches d'été, le rapport Cl/Na est supérieur à dix (Whitlow et al, 1992) ce qui entraîne une erreur sur la valeur de Cl^- , au plus égale à 10%.

3.1. Neiges fraîches.

Dans le tableau 4.2, nous avons indiqué les concentrations de NO_3^- et de Cl^- dans les différentes neiges fraîches et dans les prélèvements atmosphériques correspondants. Nous constatons que les variations du rapport $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ dans la précipitation ne sont pas du tout représentatives de celles du rapport HNO_3/HCl dans l'atmosphère de Summit. En effet, les concentrations de NO_3^- sont dix fois plus élevées que celles du chlore dans la neige, alors que dans l'atmosphère (HNO_3) et (HCl) sont du même ordre de grandeur.

date	Cl^- (ng.g ⁻¹)	NO_3^- (ng.g ⁻¹)	HCl (ng.m ⁻³)	HNO_3 (ng.m ⁻³)
18/06 (GRIP)	15	122		
18/06 (ATM)	12,2	105,8		
19/06 (GRIP)	41,2	319		
1/07 (GRIP)	3,7	15,3	83	18
4/07 (GRIP)	8,3	66	140	15
15/07 (ATM)	27,6	260,5	31	33
6/08 (ATM)	25,8	329,3	28,3	15
24/08 (ATM)	12,9	175,9	<ld	6

Tableau 4.2 : concentrations de NO_3^- et de Cl^- dans les neiges fraîches et les prélèvements atmosphériques correspondants.

Ce désaccord entre les valeurs atmosphériques et les valeurs dans la neige suggèrent qu' HCl est incorporé plus difficilement qu' HNO_3 dans la précipitation. Nous chercherons à déterminer les mécanismes pouvant être responsables de ce mauvais piégeage d' HCl dans les paragraphes 3.4.1 et 3.4.2.

3.2. Neiges âgées.

Nous avons indiqué sur les figures 4.5 a, b et c et 4.6 a, b et c, les évolutions de Cl^- , de NO_3^- et de SO_4^{2-} dans la couche superficielle du névé, à GRIP et à ATM. Nous avons indiqué dans ces différents graphiques, les épisodes de neiges fraîches (signalés par une flèche et une étoile) afin de montrer l'évolution de la neige après une précipitation. Le sulfate permet de comparer le comportement d'une espèce chimique présente sous forme d'aérosol dans la troposphère avec le comportement d'espèces gazeuses telles qu' HCl ou HNO_3 .

Après chaque précipitation, les concentrations de chaque espèce chimique montrent une évolution semblable, c'est à dire une augmentation (d'un facteur 3 à 5) de leur concentration dans la couche de surface. Ce processus apparemment reproductible peut être attribué à une recristallisation des cristaux de neige de surface.

Il en découle une concentration des solutés au niveau de la couche superficielle du névé. Une fois ce mécanisme écoulé, les concentrations des différents éléments évoluent de façon variable. Cette différence de comportement peut être due à un impact plus ou moins important du dépôt sec ou du dépôt occulte (dépôt de gouttelettes de nuage ou de brouillard à la surface du manteau neigeux), suivant l'espèce considérée. On peut aussi invoquer une différence de localisation au sein du manteau neigeux qui entraînerait une migration des solutés plus ou moins marquée, dans les premiers centimètres de la couche de surface. Nous reviendrons sur ces différents processus dans le paragraphe 3.4.5.

Cl^- et NO_3^- ont des comportements très proches dans la neige de surface. Ce constat est basé sur l'observation des données de neiges de surface de ces deux éléments (figures 4.7 a et b). Nous avons retrouvé un résultat similaire dans les données de Mayewski et al (1987) et de Jaffrezo (données non publiées) (tableau 4.3).

Références	coefficient de corrélation r	$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$
Mayewski et al (1987) (Dye 3)	0,97	~8
Jaffrezo (1992) (ATM92)	0,80	10,3 ($\sigma=4,5$)
données GRIP91	0,95	7,7 ($\sigma=1,2$)
données ATM91	0,95	9,5 ($\sigma=1,1$)

Tableau 4.3 : corrélation entre NO_3^- et Cl^- à la surface de la neige lors de différentes campagnes d'été au Groenland.

3.3. Stabilité du signal Cl^- et de NO_3^- dans les couches du manteau neigeux.

Comme nous avons pu le constater, Cl^- et NO_3^- présentent à la surface du manteau neigeux des concentrations importantes au bout de quelques jours sans précipitation. Il est donc intéressant de regarder si ces fortes concentrations sont conservées lorsque les couches de neige s'accumulent ou si au contraire, elles disparaissent par réémission en phase gazeuse ou par destruction photochimique (Neubauer et Heumann, 1988). Malheureusement, le suivi d'une couche est difficile car le dépôt d'impuretés à la surface de la neige est très hétérogène. Nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants nous permettant de conclure définitivement sur la stabilité de Cl^- et de NO_3^- dans le névé de surface, même en essayant de normer les concentrations par rapport à une espèce telle que le calcium sensée être stable dans le manteau neigeux de surface.

En effet, nous avons comparé nos résultats de neige de surface avec les échantillons de puits creusé en 1992 par Jaffrezo (communication personnelle). En repérant le mois de juillet 1991 à l'aide du profil de l'acide méthanesulfonique (MSA), nous avons bien retrouvé un pic d'HCl et un pic d' HNO_3 en accord avec nos prélèvements atmosphériques. Cependant, si l'amplitude du pic d'HCl correspond à celle mesurée sur nos neiges de surface (de l'ordre de 40 ng.g^{-1}), le pic d' HNO_3 détecté par Jaffrezo ne dépasse pas 300 ng.g^{-1} . Bien que nous puissions attribuer une telle différence à l'hétérogénéité du dépôt, il est légitime de penser qu'une partie de l'acide nitrique a été remobilisée ultérieurement, au sein du manteau neigeux.

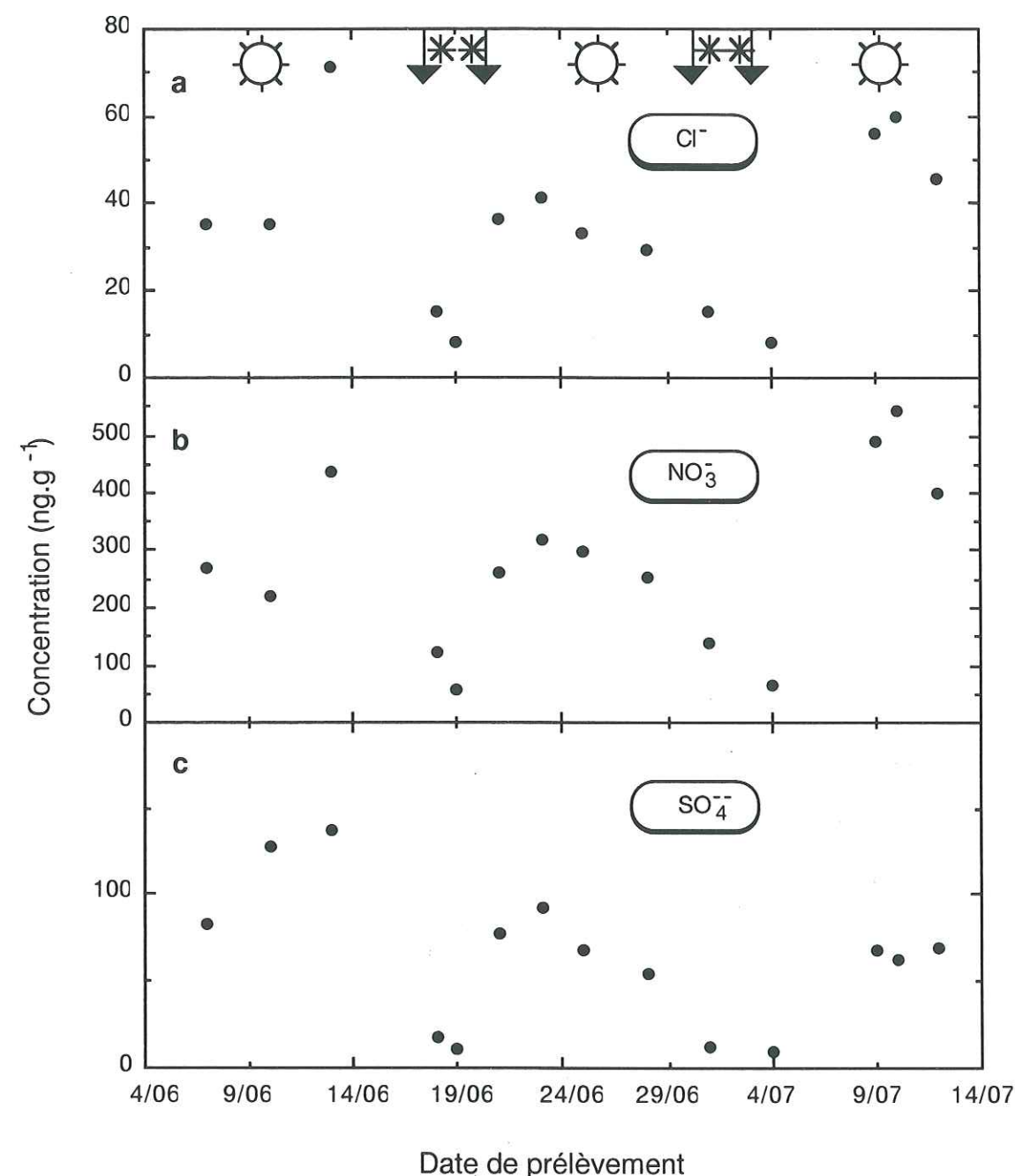


Figure 4.5 : évolution de la couche de surface des suivis de puits de GRIP91.

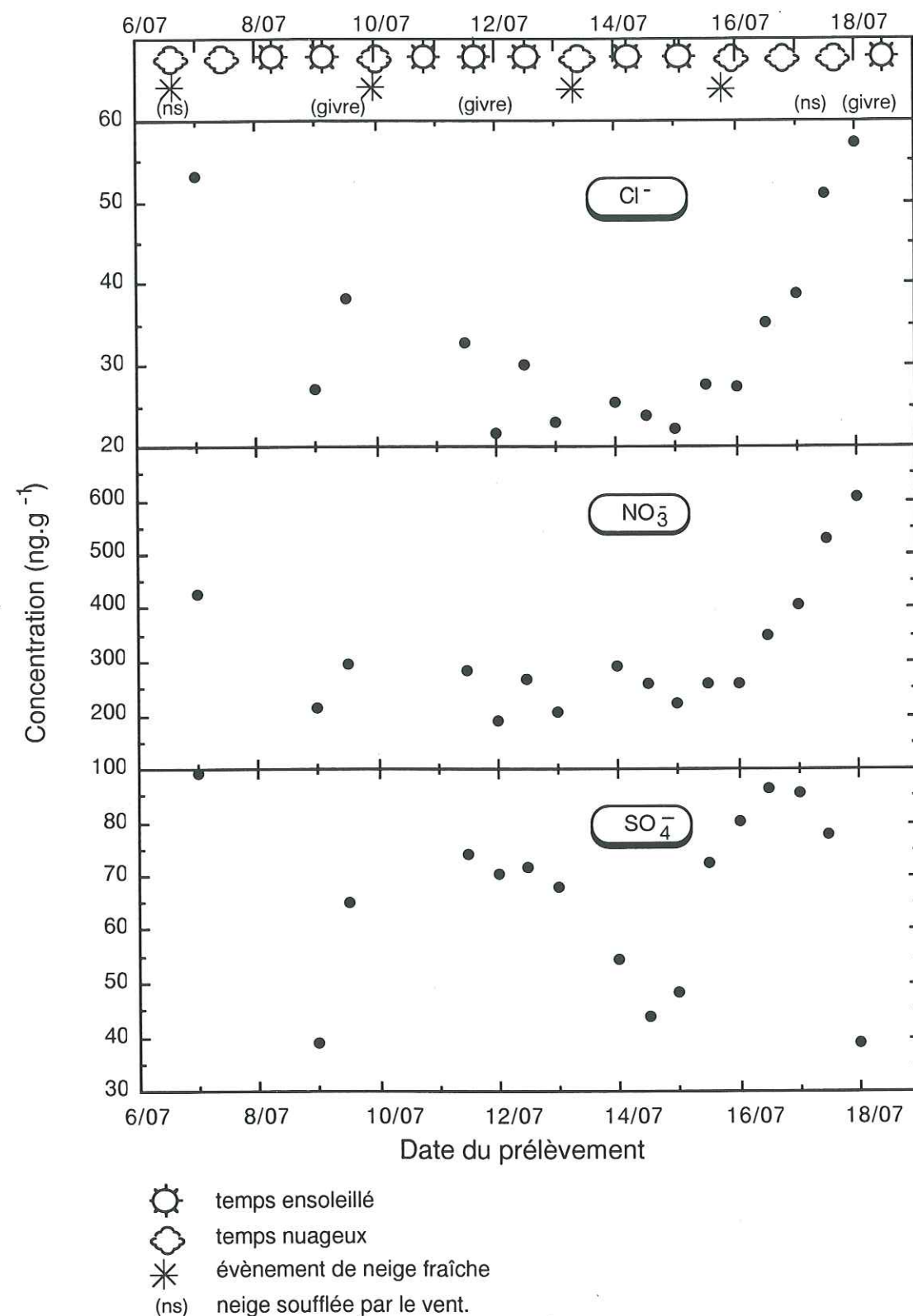


Figure 4.6 : évolution de la couche de surface à ATM du 7/07/91 au 18/07/91.

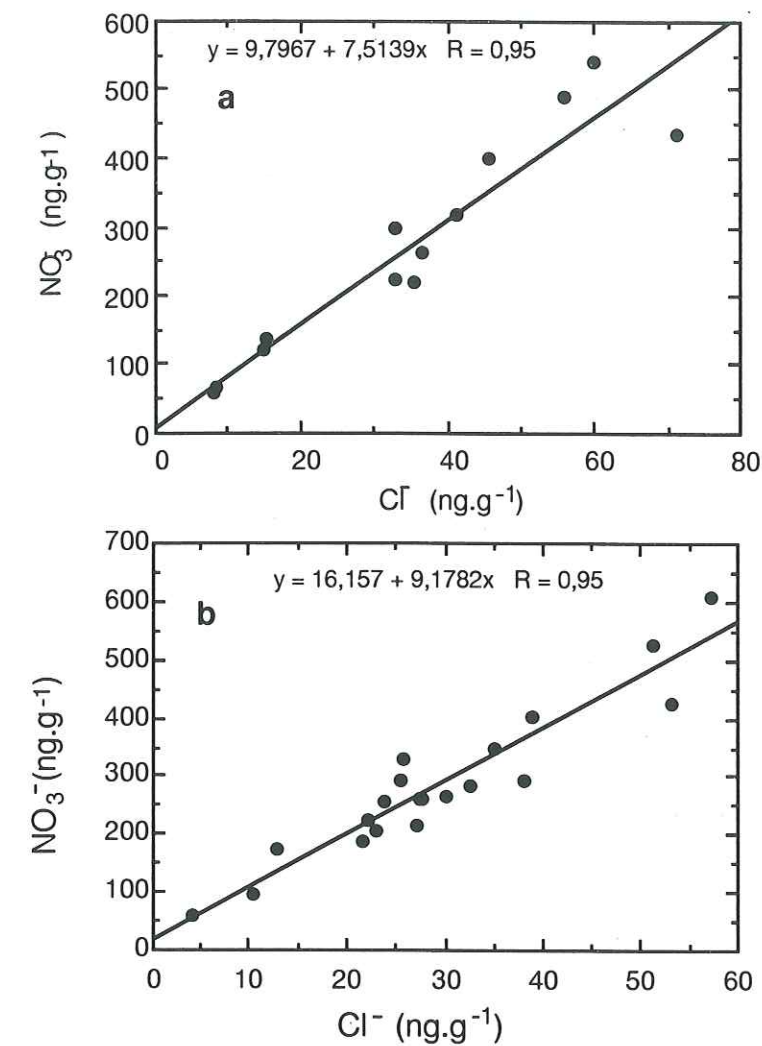


Figure 4.7 : variations de Cl^- en fonction de NO_3^- sur les neiges de surface prélevées à GRIP (a) et à ATM (b).

3.4. Facteurs influençant l'incorporation d' HNO_3 et d' HCl dans la précipitation et dans le manteau neigeux.

D'après les résultats de neiges fraîches et de neiges âgées, nous pouvons considérer que si HCl se comporte de la même façon qu' HNO_3 à la surface du manteau neigeux, il est incorporé différemment dans la précipitation.

Les cristaux de neige peuvent piéger les impuretés aussi bien lors de leur formation au sein de la masse nuageuse que lors de leurs chutes vers le sol. Examinons plus en détails les différentes étapes de la "vie" du cristal de neige.

3.4.1. Interactions à l'intérieur du nuage.

Un nuage peut être simplement schématisé par un système froid où sont présents des gaz, des aérosols, de la vapeur d'eau, des gouttelettes d'eau et des cristaux de glace. La formation des éléments précipitants résulte d'interactions entre ces différentes composantes de la masse nuageuse. Barrie (1992) propose un schéma simplifié des différentes étapes pendant lesquelles les gaz et les aérosols peuvent être incorporés (figure 4.8).

La première étape (phase 1) concerne l'incorporation des aérosols et des gaz dans la phase liquide du nuage par un mécanisme de condensation. Ce processus est appelé lessivage par nucléation. Dans un nuage, la condensation de la vapeur d'eau sur une particule (aérosol, poussière,...) est appelée condensation hétérogène (Pruppacher et Klett, 1980). Elle se produit lorsque le nuage est sursaturé en vapeur d'eau et lorsque des particules hygroscopiques pouvant servir de noyau de condensation ("cloud condensation nuclei" : CCN) sont présentes. Typiquement, la condensation a lieu dans les nuages précipitants sur des particules de diamètre supérieur à $0,2 \mu\text{m}$ (Pruppacher et Klett, 1980). Ces aérosols sont constitués notamment de sulfates ou de particules hydrophobes à la surface desquelles se sont adsorbées des particules hygroscopiques. Au cours de leur formation, les gouttelettes dissolvent les gaz solubles tels qu' HNO_3 et HCl ou provoquent des réactions chimiques comme la formation d' HNO_3 à partir de N_2O_5 (Calvert et al, 1985). Les gouttelettes d'eau surfondues ont la particularité de rester liquides jusqu'à des températures aussi basses que -40°C . Pour des températures inférieures, on assiste au phénomène de nucléation homogène. Dans les nuages précipitants, ce processus est négligeable.

La croissance des gouttelettes entraîne une baisse du degré de sursaturation en eau du nuage, et quand celui-ci devient insuffisant, la gouttelette va s'évaporer (phase 2). On peut alors avoir initiation de la formation de cristal de glace. Les cristaux de glace sont formés à partir de noyaux ("ice nuclei"). Les particules pouvant agir comme noyaux sont principalement de fines particules terrigènes faiblement hydrophiles (Pruppacher et Klett, 1980 ; Vali, 1985). Guidée par la différence de vapeur saturante entre l'eau et la glace, la vapeur d'eau diffuse des gouttelettes nuageuses vers les cristaux de glace (phase 3). La croissance des cristaux au dépend des gouttelettes est appelée croissance par transfert de vapeur d'eau (effet Bergeron) (Triplet et Roche, 1986). L'évaporation de la gouttelette entraîne la libération des gaz et des aérosols qu'elle a captés durant sa croissance.

Les cristaux peuvent croître jusqu'à atteindre une taille suffisante pour sédimenter à l'intérieur du nuage ou bien former des agrégats plus lourds (flocons de neige). Lors de sa chute, le cristal peut capter des impuretés. C'est le lessivage dans le nuage (phase 4).

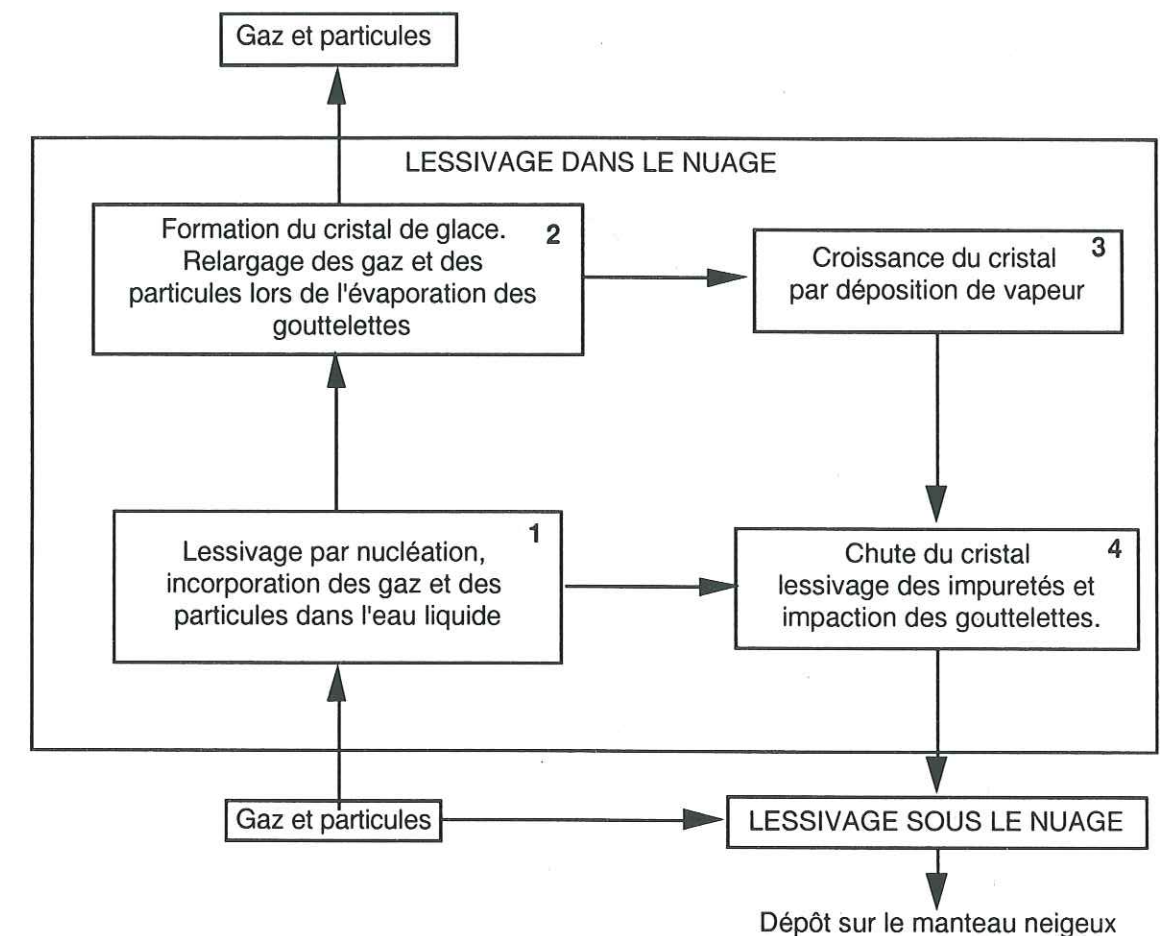


Figure 4.8 : lessivage des impuretés lors de la formation et lors de la sédimentation des cristaux de glace.

Au cours de sa chute, le cristal peut aussi capter des gouttelettes qui gèlent à sa surface lors de la collision. Ce mode de croissance par impaction entraîne un givrage du cristal de glace ("riming"). Plus la taille des gouttelettes est importante, plus elles ont des chances d'être captées par les cristaux. Par conséquent, l'augmentation du nombre de CCN au sein du nuage, qui entraîne une diminution de la taille moyenne des gouttelettes, implique une diminution de la probabilité de givrage des cristaux de glace dans la masse nuageuse (Borys et al, sous presse).

Différentes observations de terrain suggèrent que le givrage des cristaux de neige est un mécanisme prépondérant d'incorporation des impuretés dans la précipitation (Borys et al, 1988 ; Mitchell et Lamb, 1989 ; Collett et al, 1991 ; Duncan, 1992). Collett et al (1991) observent par exemple une relation linéaire entre les teneurs en nitrate, en sulfate et en ammonium et le degré de givrage. Mitchell et Lamb (1989) prélèvent du givre et des flocons de neige pendant une même période et constatent que les concentrations en Cl^- et en NO_3^- sont systématiquement plus élevées dans le givre que dans la neige.

Iribarne et Pyshnov (1990) montrent que des espèces très solubles comme HNO_3 , HCl ou H_2O_2 ne sont pas dégazées lors du gel d'une gouttelette surfondue sur un cristal de glace. Bien que ces expériences ne soient que des essais en milieu non ventilé, et donc simulant incorrectement les conditions nuageuses réelles, elles suggèrent que le givrage de cristaux ne permet pas de fractionner HCl et HNO_3 entre la phase vapeur et la phase solide.

Ces différentes études de laboratoire ou de terrain indiquent que les tendances observées dans l'air pour HCl et HNO_3 sont correctement retranscrites au sein des cristaux de neige soumis au givrage. Or l'étude de la physionomie des cristaux au Groenland montrent qu'ils sont faiblement influencés par le givrage (Borys et al, 1992 ; Borys et al, sous presse) contrairement à ce qu'on observe généralement aux moyennes latitudes. La différence de lessivage entre HNO_3 et HCl semble donc associée à la présence de cristaux s'étant développés plutôt par transfert de vapeur.

3.4.2. Lessivage d' HCl et d' HNO_3 par les cristaux de glace.

Les études concernant le lessivage d'impuretés par des cristaux non givrés et formés par transfert de vapeur d'eau ont exclusivement été consacrées à l'incorporation de SO_2 (Valdez et al, 1989 ; Mitra et al, 1990). Huebert et al (1983) indiquent un lessivage efficace d' HNO_3 par les cristaux de neige, malheureusement aucune étude de structure cristalline n'a été effectuée en parallèle. On peut donc penser que le givrage des flocons de neige est la raison de ce piégeage important, ces prélèvements ayant été effectués aux moyennes latitudes.

Le piégeage de SO_2 semble être lié à la présence d'un film quasi liquide à la surface de la glace. Cette couche liquide permet d'accroître la quantité d'impuretés pouvant s'adsorber à la surface de la glace.

Wolff et al (1989) ont montré que le coefficient de diffusion d' HCl dans la glace polycristalline était très faible et que ce composé se concentrait au niveau des joints de grains. En première approximation, on peut dire qu'il en va de même pour HNO_3 (raisonnement basé sur la taille des molécules). Il semble donc que les processus de lessivage d' HNO_3 et d' HCl soient liés principalement aux interactions phase gazeuse-film quasi liquide, et à l'adsorption de ces deux composés à la surface de la glace. Van Doren et al (1990, 1991) et Watson et al (1990) ont étudié le piégeage d' HCl et d' HNO_3 dans des gouttelettes d'eau et dans des gouttelettes acides. Ils trouvent qu' HNO_3 et HCl ont des coefficients de collage très voisins, excepté en milieu très acide (pH négatif), et que leur incorporation est contrôlée par leur solubilité en phase aqueuse. De plus Marti et al (1991) trouvent qu' HCl s'adsorbe plus efficacement sur des cristaux dopés à l'acide nitrique en comparaison à la glace pure. Cependant, leurs expériences ne montrent pas clairement où est situé HNO_3 (obtiennent ils vraiment des cristaux dopés ou n'assistent ils pas à une localisation d' HNO_3 au niveau des joints de grains?).

L'imbrication de tous ces mécanismes rend difficile la compréhension des processus régissant l'incorporation d' HNO_3 et d' HCl . De plus le manque de données physico-chimiques (solubilité, diffusion, adsorption) à basses températures est un obstacle important à l'élaboration de modèles d'incorporation.

Des expériences de diffusion d' HCl sur de la glace monocristalline et polycristalline sont en cours au LGGE. Elles devraient nous donner quelques précieux renseignements sur les étapes limitantes de l'incorporation d' HCl dans la glace. En faisant varier la température, et en les adaptant à HNO_3 , elles permettront de déterminer l'importance du film liquide dans les phénomènes de lessivage. Mais, ces différentes expériences doivent être bien ciblées afin d'étudier chaque mécanisme correctement (expériences préliminaires sur des monocristaux, ensuite détermination de l'importance de la phase liquide contenue dans un réseau polycristallin...).

3.4.3. Influence du dépôt sec.

Les aérosols et les gaz atmosphériques sont lessivés au sein du nuage et se déposent avec la précipitation : c'est le dépôt humide. Néanmoins lorsqu'il ne neige pas, ces composés peuvent se déposer directement sur la neige : c'est le dépôt sec. De cette façon, la composition du manteau neigeux peut se modifier entre chaque chute de neige.

Le dépôt sec est caractérisé par sa vitesse v_d définie par :

$$v_d = \frac{F}{C_a}$$

où F est la quantité d'impuretés par unité de surface ($\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

et C_a est la concentration atmosphérique de l'impureté (g.cm^{-3}).

v_d dépend de paramètres micrométéorologiques, de l'espèce chimique et de la surface considérée. Sehmel (1980) a fait un inventaire détaillé de tous ces paramètres.

Le dépôt sec d' HNO_3 sur la neige a fait l'objet de nombreuses études contrairement à HCl (Johansson et Granat, 1986 ; Voldner et al, 1986 ; Cadle, 1991) ; Les valeurs de v_d pour HNO_3 sont très variables selon les auteurs (de 0,1 à 2 cm.s^{-1}) et sont très sensibles aux températures (Johansson et Granat, 1986 ; Cadle, 1991).

La variation de concentrations à la surface de la neige liée au dépôt sec est définie par :

$$C_s = \frac{v_d C_a t}{\rho_n d}$$

où t est l'intervalle de temps entre deux prélèvements de neige, ρ_n , la masse volumique de la neige de surface et d , l'épaisseur de la couche de surface prélevée.

Pour déterminer la contribution du dépôt sec dans les variations de concentrations de la couche de surface, nous avons adopté la valeur de v_d mesurée par Johansson et Granat (1986). En effet, leurs conditions expérimentales étaient les plus proches de nos conditions de terrain ($v_d = 1 \text{ mm.s}^{-1}$). Nous avons supposé que la vitesse de dépôt d' HCl était égale à celle d' HNO_3 (ce qui est vrai sur différentes surfaces autres que la neige (Harrisson et al, 1989)). Les valeurs de ρ_n et de d sont respectivement égales à 0,3 g.cm^{-3} et 2 cm.

Durant la période de notre étude, les dépôts secs d' HNO_3 et d' HCl ne semblent pas avoir été la cause de l'augmentation de concentration à la surface (tableau 4.4). D'après Dibb et al (1992), les précipitations à Summit se produisent surtout au printemps et en été. L'influence du dépôt sec se fait donc moins sentir pendant ces saisons (Davidson et al, 1993).

Date	$\Delta C_n (\Delta t = 10 \text{ h})$ (ng.g^{-1})		C_{cal} (dépôt sec) (ng.g^{-1})		$C_{cal}/\Delta C_n$ (%)	
	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3	HCl	HNO_3
9/07/91	10	70	1	0,2	10	0,3
12/07/91	8	77	0,2	0,1	0,8	0,1
16/07/91	7	45	0,2	0,2	2,6	0,5
17/07/91	12	123	0,1	0,3	0,84	0,3

Tableau 4.4 : comparaisons entre les valeurs de concentrations liées au dépôt sec et les concentrations mesurées dans la neige de surface à intervalles réguliers (10 heures).

3.4.4. Influence du dépôt occulte.

Le dépôt occulte représente le dépôt de gouttelettes de brouillard ou de nuage directement sur la neige. Pendant la journée, le manteau neigeux dégage de la vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau se condense sur des particules en suspension, les gouttelettes ainsi formées se déposent par transfert turbulent ou par sédimentation à la surface de la neige.

Borys et al (1992) ont montré que ce mode de dépôt pouvait contribuer jusqu'à 44% du dépôt total d'espèces telles que le MSA. Nous avons indiqué dans le tableau 4.5 les concentrations en Cl^- et en NO_3^- de 4 échantillons de brouillard et des neiges de surface correspondantes.

Ces résultats suggèrent que le dépôt de gouttelettes d'eau peut s'avérer être une importante composante du dépôt total d' HCl et d' HNO_3 comme l'indiquent Bergin et al (en préparation). L'écart entre les rapports $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ (neige) et HNO_3/HCl (air) se retrouve plus ou moins sur les échantillons de givre. Nous ne pouvons indiquer si le comportement du givre est lié à un début de métamorphose des grains de givre sur le support de prélèvement ou à une dilution du signal initial par impaction de nouvelles gouttelettes surfondues (Jaffrezo, communication personnelle). La mise au point de techniques de prélèvements non équivoques ainsi qu'un suivi temporel des gouttelettes de brouillard sont indispensables pour cerner les différents artefacts liés à la méthode de prélèvement du givre. De plus ces améliorations permettraient de conclure sur la transcription de l'information atmosphérique, par le givre et les cristaux givrés (voir § 3.4.1).

date	Cl ⁻ (ng.g ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (ng.g ⁻¹)	HCl (ng.m ⁻³)	HNO ₃ (ng.m ⁻³)
12/7/91 (9.00)	11 (22)	33,4 (189)	≤ 20,3	12,5
12/7/91 (21.00)	15,7 (30)	63,2 (266)	≤ 20,3	12,5
15/7/91	10,8 (25,8)	120,2 (271,8)	31,1	33,4
18/7/91	34,4 (57,1)	382,8 (607)	341	107

Tableau 4.5 : concentrations de Cl⁻ et de NO₃⁻ dans 4 échantillons de givre et dans les échantillons atmosphériques correspondants, les concentrations entre parenthèses sont celles mesurées dans la neige de surface.

3.4.5. Modification de la composition chimique dans le manteau neigeux de surface.

En régions polaires, le manteau neigeux est composé de neige sèche, c'est à dire de cristaux de neige, de vapeur d'eau, d'air et d'un peu d'eau liquide. Au cours de son métamorphisme, de nombreuses interactions entre ces différentes composantes aboutissent à une migration des impuretés au sein du manteau neigeux superficiel. En effet, les radiations solaires absorbées par le névé superficiel provoque un accroissement du gradient de température dans la couche de neige et par conséquent, des transferts de chaleur et de masse entre les différentes couches de surface. Il en découle une modification de la structure des grains. La cinétique de cette métamorphose est particulièrement rapide jusqu'à une profondeur de 20 cm (Colbeck, 1989).

L'insolation en régions polaires étant caractérisée par de très fortes variations saisonnières, on peut estimer que les modifications de la composition chimique du manteau neigeux superficiel seront beaucoup plus marquées en été. Quand la neige se densifie, les grains évoluent en fonction de leur forme avec disparition des faces anguleuses, les gros grains grossissent au dépend des plus petits avec dégazage de vapeur d'eau. La localisation des impuretés au sein de ce système complexe sera un paramètre sensible pour leur aptitude de migration (Davies, 1991).

Le vent peut avoir un rôle important dans la modification du manteau neigeux de surface. Par exemple, il peut favoriser les transferts de chaleur à la surface du névé et sur la neige soufflée. La sublimation de grains découlant de ces transferts d'énergie permettrait alors de concentrer les impuretés dans les cristaux de neige soufflée ou dans la couche de neige de surface.

L'évolution chimique du manteau neigeux est la conséquence de phénomènes particulièrement complexes, tout comme les mécanismes de lessivage. Des études simultanées de densité, de températures, de pression et de composition chimique pourraient éventuellement nous aider à mieux comprendre ce qui se passe réellement. Cependant le suivi correct et précis de couches sur le terrain paraît être un obstacle majeur à cette bonne compréhension.

4. Géochimie du nitrate et du chlorure aux hautes latitudes nord.

4.1. Le nitrate.

4.1.1. Brefs rappels sur le cycle de l'azote.

De multiples études ont été consacrées à la chaîne d'oxydation des NO_x (Crutzen, 1979 ; Logan, 1983 ; Penner et al, 1991 ; ...). Nous l'avons schématisée sur la figure 4.9 (d'après Roberts, 1990).

Les réactions de production d'HNO₃ prédominantes sont l'oxydation de NO₂ par les radicaux OH (prédominant la journée), et l'oxydation de N₂O₅ par H₂O (prédominant la nuit et en phase aqueuse).

Les sources des NO_x sont répertoriées dans le tableau 4.6.

4.1.2. Géochimie du nitrate aux hautes latitudes nord.

La chimie troposphérique estivale des hautes latitudes nord est encore très mal connue, en particulier concernant les origines et les sources de NO_x. Cette méconnaissance est due à l'absence de campagne de mesures. En 1988, a eu lieu la série de vol ABLE 3B (Atmospheric boundary Layer Experiment) organisée par la NASA. Cette campagne a fourni de précieuses informations sur le budget des NO_x et des NO_y en région arctique.

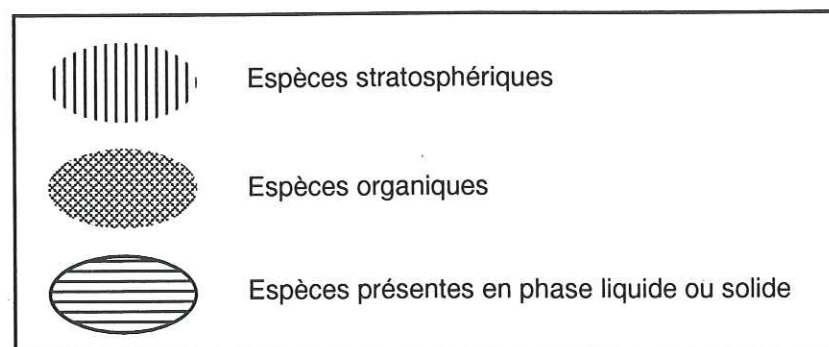
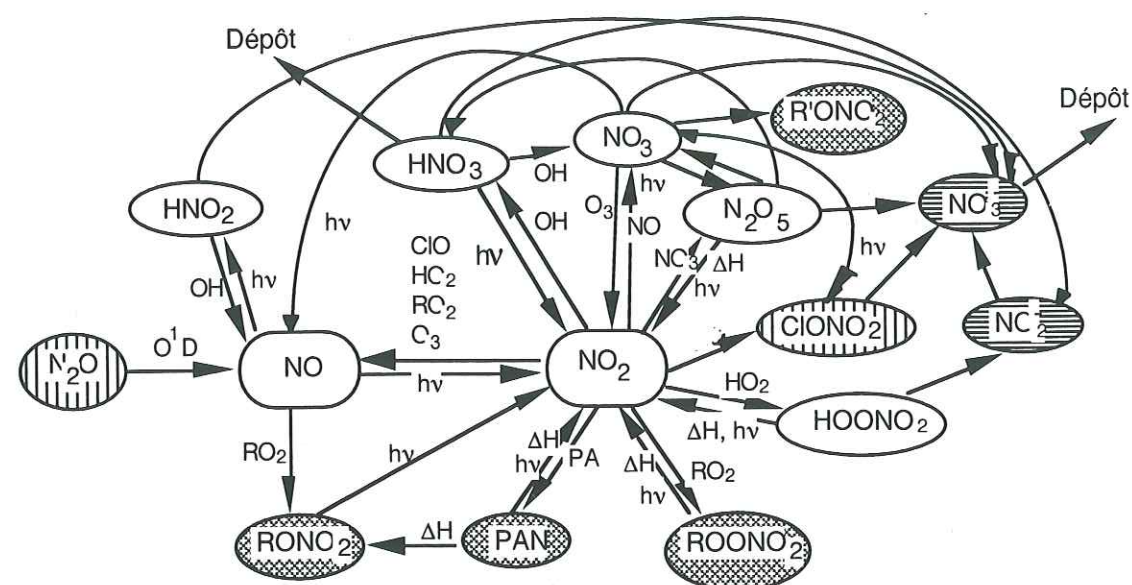


Figure 4.9 : cycle des NO_x dans la troposphère.

Sources de NO_x	Logan (1983) (TgN/an)	Penner et al (1991) (TgN/an)
Combustion de fuel fossile	19,9 (14-28)	22,4
Feux de forêt	12 (4-24)	5,8
Eclairs	8 (2-20)	3
Stratosphère	0,5	1
Emissions par les sols	8 (4-16)	10
Oxydation de NH_3	1-10	-

Tableau 4.6 : sources des NO_x d'après Logan (1983) et Penner et al (1991).

Selon Davidson et al (1989) et Laj (1992), le PAN pouvait être à l'origine du bruit de fond de nitrate observé dans les neiges récentes au Groenland. Aucune mesure du PAN dans la troposphère libre estivale n'avait pu confirmer ces hypothèses. Les mesures de PAN en régions côtières arctiques montraient des variations saisonnières très marquées avec des maxima en hiver et au printemps et un minimum en été (<15 pptv) (Barrie et Bottenheim, 1989). Ce cycle saisonnier était expliqué par le temps de vie important du PAN à basses températures (1 mois à 262 K), le PAN étant consommé essentiellement par décomposition thermique (Crutzen, 1979). Singh et al (1992) ont observé durant ALE 3B, des teneurs en PAN s'étalant dans une fourchette de 100 à 600 pptv dans la troposphère libre. On en déduit que la troposphère libre est un réservoir très important du PAN dans l'hémisphère nord. Ce réservoir essentiellement d'origine anthropique peut constituer une source dominante d'acide nitrique (Singh et al, 1992). D'autres composés organonitrés d'origine anthropique (très mal connus actuellement) sont aussi susceptibles de jouer un rôle important dans le budget de l'acide nitrique via la chimie des NO_x .

Wofsy et al (1992) proposent comme source d'appoint : la stratosphère et les feux de forêt. Le modèle élaboré par Jacob et al (1992) à partir des mesures d'ABLE 3B donne un rapport HNO_3/NO_y faible. Or les NO_y présents dans la stratosphère sont essentiellement sous forme d' HNO_3 (Fahey et al, 1990), la source stratosphérique ne semble donc pas une source importante d' HNO_3 dans la troposphère arctique en été.

Des brouillards de combustion provoqués par des feux de forêts ont été fréquemment observés en région arctique (Brock et al, 1989 ; Wofsy et al, 1992). Selon Jacob et al (1992), cette source n'est cependant pas une source dominante de NO_y aux hautes latitudes nord.

3.2. Géochimie du chlore aux hautes latitudes nord.

Nous avons présenté au paragraphe 2.2.2. la source principale de l'acide chlorhydrique : le sel de mer. HCl est produit aussi par l'activité humaine (incinérateurs, combustion du charbon), l'activité volcanique, la décomposition de composés organochlorés tels que le chlorure de méthyle (CH_3Cl) ou la stratosphère (Cicerone, 1981). En fait, le budget de l'acide chlorhydrique est très mal connu à cause de campagnes de mesures très peu nombreuses. Ce composé est surtout étudié dans la stratosphère à cause de son rôle dans le budget de l'ozone stratosphérique.



Les émissions anthropiques d'HCl semblent affecter faiblement la troposphère libre de l'hémisphère nord, à une échelle globale, contrairement à HNO_3 et H_2SO_4 . Ainsi l'augmentation du bruit de fond du nitrate et du sulfate depuis un demi siècle, mise en évidence par la glaciologie arctique n'est pas détectée sur les profils de chlore (Neffel et al, 1985 ; Mayewski et al, 1986 ; Laj, 1992).

Le temps de vie des composés organochlorés est particulièrement long (supérieur à un an). Il nous semble donc peu probable qu'ils aient une influence importante sur les concentrations atmosphériques d'HCl qui, comme nous l'avons vu, ne présentent pas de fortes variations sur de courtes échelles de temps.

4. Conclusion.

Les prélèvements simultanés du nitrate et du chlorure, dans l'air et dans la précipitation nous ont permis de déceler des différences de comportement entre ces deux espèces chimiques, lors de leurs incorporations. En effet, HCl semble moins efficacement piégé qu' HNO_3 , par les cristaux de neige. Ce processus est à priori associé au mode de croissance des cristaux de glace par transfert de vapeur dans les nuages. L'acide nitrique mesuré dans la précipitation et dans l'atmosphère, est à notre avis principalement issu du réservoir de PAN que constitue la troposphère arctique.

Le manque de connaissances des caractéristiques physico-chimiques d'HCl et d' HNO_3 à basses températures, la complexité du système nuageux ne permettent pas d'avoir une vision correcte des mécanismes influant l'incorporation d'HCl et d' HNO_3 au cours de la formation et lors de la précipitation. Cette remarque est tout aussi valable pour les processus qui régissent la migration ou la stabilisation des solutés au sein du manteau neigeux de surface.

Les techniques de prélèvements doivent être améliorées au niveau sensibilité afin de pouvoir effectuer plusieurs mesures en une journée. Il serait alors possible de déterminer la rapidité d'alimentation et d'appauvrissement de la troposphère de Summit. De plus, l'obtention d'un profil vertical de concentration (à l'aide de ballons, par exemple), permettrait d'évaluer l'impact du dégazage de vapeurs chlorées ou nitrées sur des prélèvements situés au voisinage du sol.



CONTRIBUTION DE L'AMMONIAC DANS LA NEUTRALISATION DE L'ACIDITE DE BRUIT DE FOND

CHAPITRE V : CONTRIBUTION DE L'AMMONIAC DANS LA NEUTRALISATION DE L'ACIDITE DE BRUIT DE FOND.

1. Introduction.

Les particules terrigènes (carbonate de calcium par exemple), le sel de mer et l'ammoniac (NH_3) sont les principales espèces chimiques susceptibles de neutraliser l'acidité atmosphérique, celle ci est due essentiellement à l'acide nitrique et aux particules d'acide sulfurique qui sont issues de l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2).

Lorsque l'ammoniac réagit avec des acides tels qu' H_2SO_4 , HNO_3 ou HCl , il forme des particules submicromiques suivant les réactions R5.1, R5.2, R5.3 et R5.4 :



D'après Bassett et Seinfeld (1983), les molécules de bisulfate et de sulfate d'ammonium sont beaucoup plus stables que le nitrate et le chlorure d'ammonium, dans des conditions normales de température, de pression et d'humidité.

L'étude du rapport molaire $\text{NH}_4^+ / \text{nssSO}_4^{2-}$ (sulfate total - sulfate associé au sel de mer) permet par conséquent de déterminer le degré de neutralisation de l'acidité atmosphérique. Les valeurs caractéristiques de ce quotient (noté R) sont 0, 1 et 2 correspondant respectivement à des particules de sulfate présentes sous forme d' H_2SO_4 , NH_4HSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Les études du bilan ionique des précipitations antarctiques montraient que le sulfate était présent dans l'atmosphère des hautes latitudes de l'hémisphère sud, sous forme d'acide sulfurique (Legrand et Delmas, 1984). Or, les rares mesures atmosphériques effectuées en régions centrales et côtières antarctiques

indiquaient que les particules de sulfate étaient présentes dans la troposphère sous forme de sulfate et de bisulfate d'ammonium (Gras, 1983 ; Savoie et al, 1992). L'hypothèse selon laquelle des phénomènes postérieurs au dépôt pouvaient être à l'origine de l'écart entre les valeurs de R calculées, dans la précipitation et dans l'aérosol n'avait, à notre connaissance, jamais été vérifiée.

Nous avons donc entrepris d'étudier à Summit ces mécanismes, en comparant les concentrations de sulfate et d'ammonium dans les neiges fraîches, les neiges âgées, les puits et dans l'aérosol.

2. Prélèvements atmosphériques.

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, nous avons minimisé le temps d'exposition des filtres à l'atmosphère ambiante afin de limiter le phénomène de neutralisation de l'acidité des filtres par l'ammoniac présent dans l'atmosphère du laboratoire.

Nous avons corrigé, dans un premier temps, le sulfate de sa composante marine, en considérant que :

$$\left(\text{nssSO}_4^{2-} \right) = \left(\text{SO}_4^{2-} \right) - 0,121 \left(\text{Na}^+ \right) \quad (5.1)$$

(les concentrations sont exprimées en ng.m^{-3})

Les concentrations moyennes du sodium et du sulfate étant respectivement égales à $4 \pm 3,2 \text{ ng.m}^{-3}$ et $118 \pm 60 \text{ ng.m}^{-3}$, le sulfate en excès peut être assimilé au sulfate total dans l'atmosphère de Summit en été.

NH_4^+ et SO_4^{2-} sont les deux ions majeurs présents dans l'aérosol à Summit (hormis l'ion H^+) (figure 5.1). Nos résultats sont en bon accord avec les études antérieures menées en régions arctiques en été (tableau 5.1).

L'évolution temporelle des concentrations atmosphériques de SO_4^{2-} et de NH_4^+ n'est pas très marquée ; en particulier, contrairement au cas de l'acide nitrique et du ^{210}Pb (voir chapitre 4, figure 4.1) l'arrivée d'une masse d'air continentale le 15 juillet s'identifie mal dans nos profils (figures 5.2 a et b).

Le rapport molaire $\text{NH}_4^+/\text{nssSO}_4^{2-}$ a fluctué autour d'une valeur moyenne égale à 0,95 ($\sigma=0,3$) indiquant ainsi que durant ATM91, le sulfate était présent dans l'atmosphère de Summit sous forme de bisulfate d'ammonium. La prédominance de ce type de particules soufrées semble caractéristique de la composition chimique estivale de la troposphère arctique si nous nous référons

aux travaux de Talbot et al (1992) ($R=1.15$) et à nos données obtenues en 1990 ($R=1,2\pm0,4$).

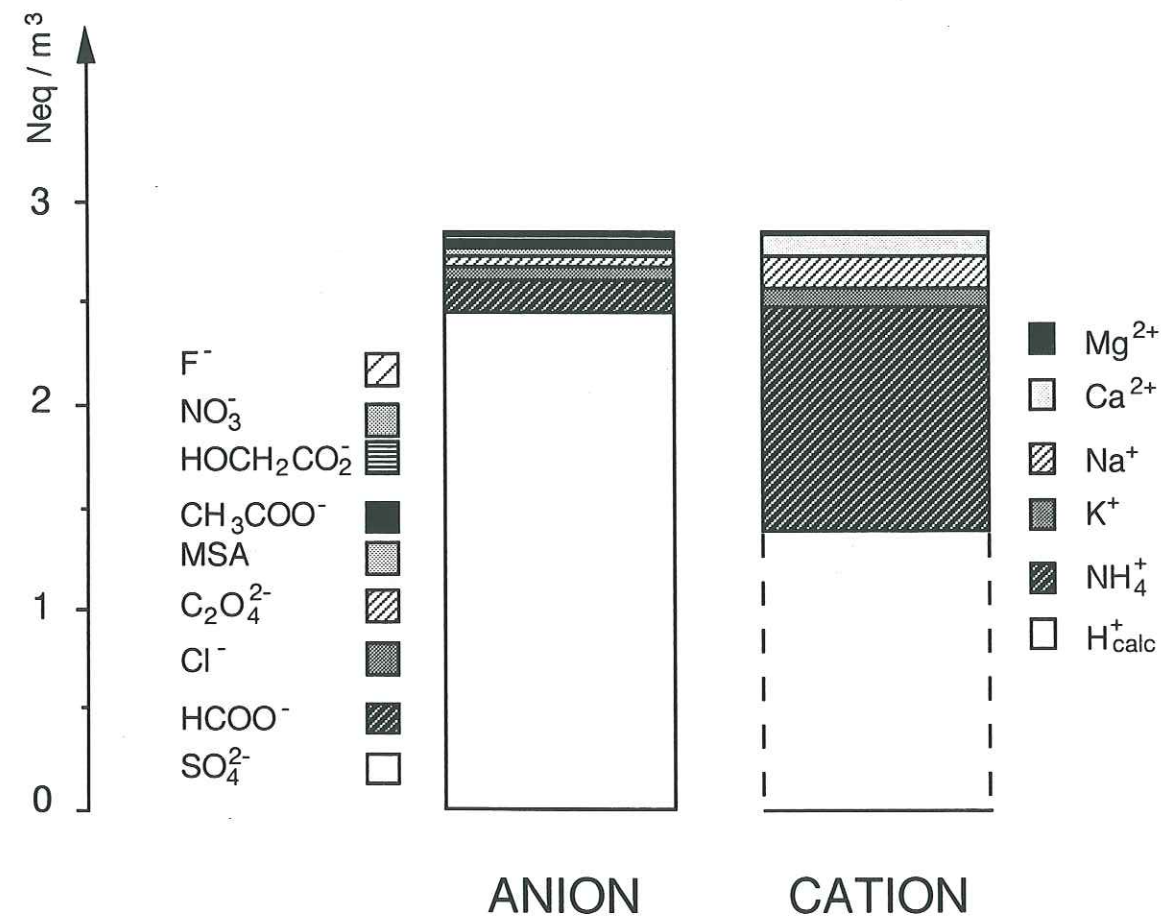


Figure 5.1 : Balance ionique de l'aérosol collecté à Summit en 1991.

	ATM juillet - août 1990 (Dibb et al, 1992)	ATM juin - juillet 1989 (Dibb et al, 1992)	ABLE 3A juillet août 1988 (Talbot et al, 1992)	ATM juillet - août 1991 cette étude
SO_4^{2-} (ng.g ⁻³)	207±121	74±33	278±133	118±60
NH_4^+ (ng.g ⁻³)	-	-	60±45	20±10

Tableau 5.1 : concentrations du sulfate et de l'ammonium dans l'aérosol durant différentes campagnes d'été, en régions arctiques.

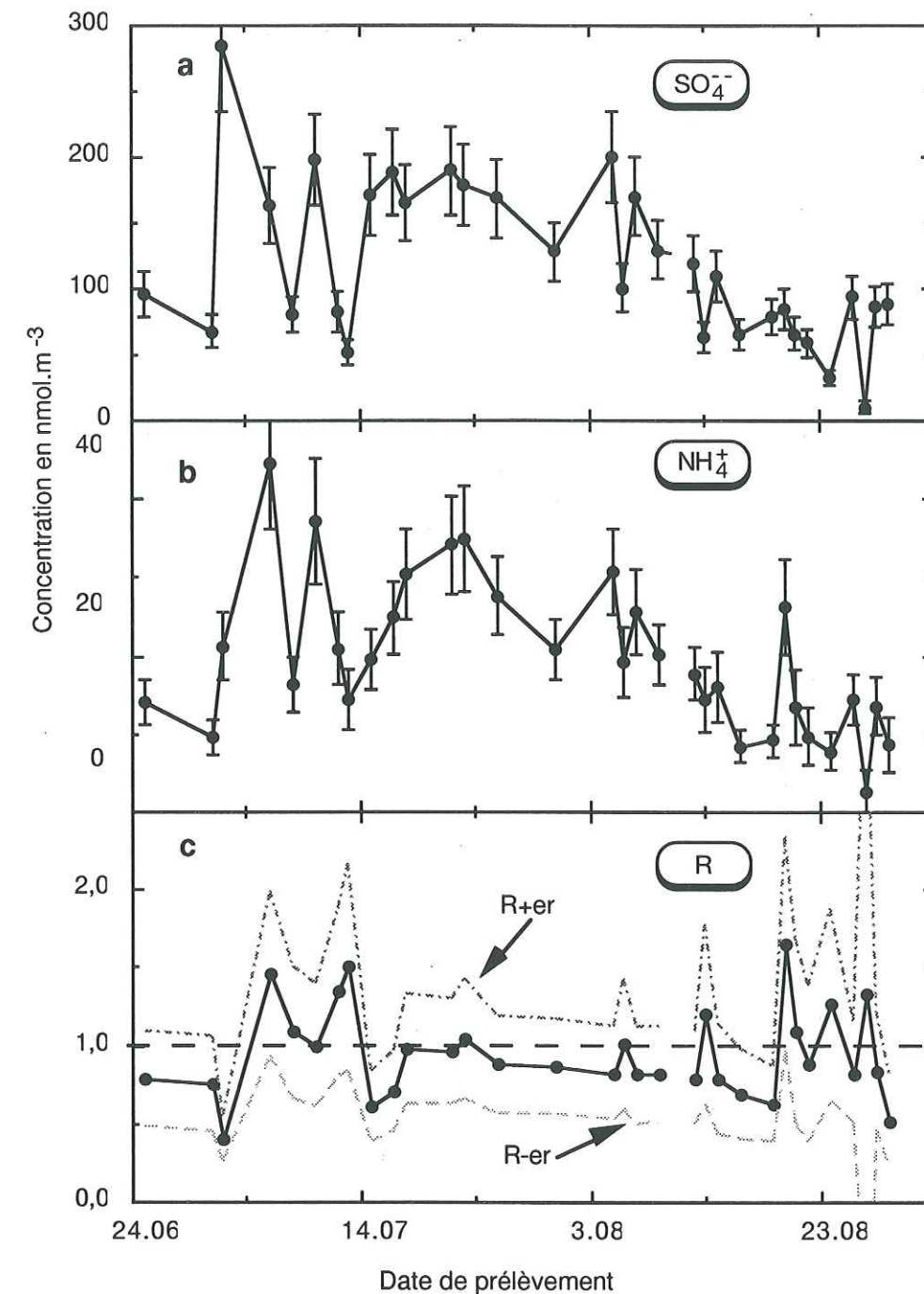


Figure 5.2 : variations du sulfate (a), de l'ammonium (b) et du rapport R (c) dans l'aérosol en 1991 (er : erreur sur le rapport R).

3. Etude du sulfate et de l'ammonium dans la précipitation de Summit.

3.1 Neiges fraîches.

Les concentrations de NH_4^+ et de SO_4^{2-} dans les neiges fraîches sont caractérisées par de faibles teneurs (tableau 5.2), hormis la précipitation du 15 juillet 1991, date qui correspond au début de l'arrivée massive d'impuretés dans la troposphère de Summit.

date	Neiges fraîches			Aérosols		
	NH_4^+ (ng.g ⁻¹)	SO_4^{2-} (ng.g ⁻¹)	R	NH_4^+ (ng.m ⁻³)	SO_4^{2-} (ng.m ⁻³)	R
18/06 (GRIP)	3,8	18	1,13±0,11			
18/06 (ATM)	2,5	12,7	1,05±0,27			
19/06 (GRIP)	2,4	11	1,16±0,18			
1/07 (GRIP)	3,6	12,7	1,51±0,16			
4/07 (GRIP)	4	9,2	2,32±0,22			
15/07 (ATM)	11	73	0,8±0,1	22	180	0,65±0,22
6/08 (ATM)	4,6	32,3	0,8±0,15	19	100	1,0±0,41
24/08 (ATM)	3,5	14,4	0,8±0,1	11	63	0,9±0,62

Tableau 5.2. : concentrations en ammonium, en sulfate et valeurs de R dans la précipitation et dans l'aérosol.

Durant la période couverte par nos mesures, R reste voisin de 1 (taux de demi neutralisation) dans tous nos échantillons de précipitations sauf lors des événements du 1^{er} et du 4 juillet. Ces deux précipitations étaient marquées par de très faibles concentrations en anions majeurs et par des teneurs anormalement élevées en composés chimiques généralement considérés comme traceurs de phénomènes de combustion (acides organiques). Ceci suggère que nous avons pu

assister à l'arrivée de particules telles que le formiate d'ammonium pouvant être émises par des feux de forêts (Legrand et al, 1992) ayant pris place aux hautes latitudes nord.

Les variations de concentrations de SO_4^{2-} et de NH_4^+ observées sur les échantillons de neige fraîche reflètent donc correctement les fluctuations des teneurs atmosphériques correspondantes (voir tableau 5.2).

3.2. Neiges âgées.

Au début du mois de juin 1991, les concentrations de sulfate dans la neige de surface étaient plutôt représentatives d'une neige de printemps avec des teneurs à 100 ng.g⁻¹ (figure 5.3). Comme pour le chlorure et le nitrate, nous observons une augmentation des concentrations, le lendemain de la chute de neige puis une évolution variable les jours suivants (figures 5.3 et 5.4). De même que pour le nitrate et le chlorure, une recristallisation rapide des cristaux de neige fraîchement tombés pourrait être la cause cette observation.

3.3. Influence du dépôt sec.

Le type de calcul effectué dans le chapitre précédent ne nous permet pas de dire si le dépôt sec modifie la composition de la neige de surface sur un intervalle de temps de 10 heures. En effet, en adoptant les valeurs de v_d calculées par Ibrahim et al (1983) (0,039 cm.s⁻¹ en conditions météorologiques stables et 0,096 cm.s⁻¹ en conditions météorologiques instables), l'augmentation attendue de (NH_4^+) et de (SO_4^{2-}) à la surface du manteau neigeux, associée au dépôt sec n'est pas détectable pour une durée de temps inférieure à une journée. De plus, nos mesures de neige âgée ne mettent pas en évidence des variations de concentrations d'ampleur comparable à celle observées sur NO_3^- et Cl^- . Si nous nous référons aux travaux de Davidson et al (sous presse) menés à Dye 3, nous pouvons affirmer que le dépôt sec est négligeable en été au Groenland. En effet, Davidson et al (sous presse) constatent à partir de calcul de flux saisonniers qu'en été, ce mode de dépôt représente tout au plus 1% du dépôt total de sulfate à Dye 3.

3.4 Influence du dépôt occulte.

Nous n'avons pas indiqué les valeurs du dépôt occulte obtenues sur nos prélèvements de givre car le mode de prélèvements des gouttelettes surfondues ne permettait pas d'avoir des prélèvements de qualité suffisante pour obtenir des données d'ammonium correctes. Sur un plan théorique, les particules de sulfate et de sel de d'ammonium sont susceptibles de servir de noyaux de condensation.

Selon Bergin et al (en préparation), le sulfate mesuré dans la neige de surface à ATM est fortement influencé par l'impaction de gouttelettes surfondues. En effet, leurs mesures indiquent que les gouttelettes se condensent essentiellement sur des particules de diamètre supérieur ou égal à $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Or Jaffrezo et al (1993) ont montré que la majorité des aérosols soufrés avaient un diamètre de $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Nous pouvons donc penser que le dépôt occulte de sulfate peut être un des facteurs prépondérants du dépôt total du sulfate à la surface de la neige.

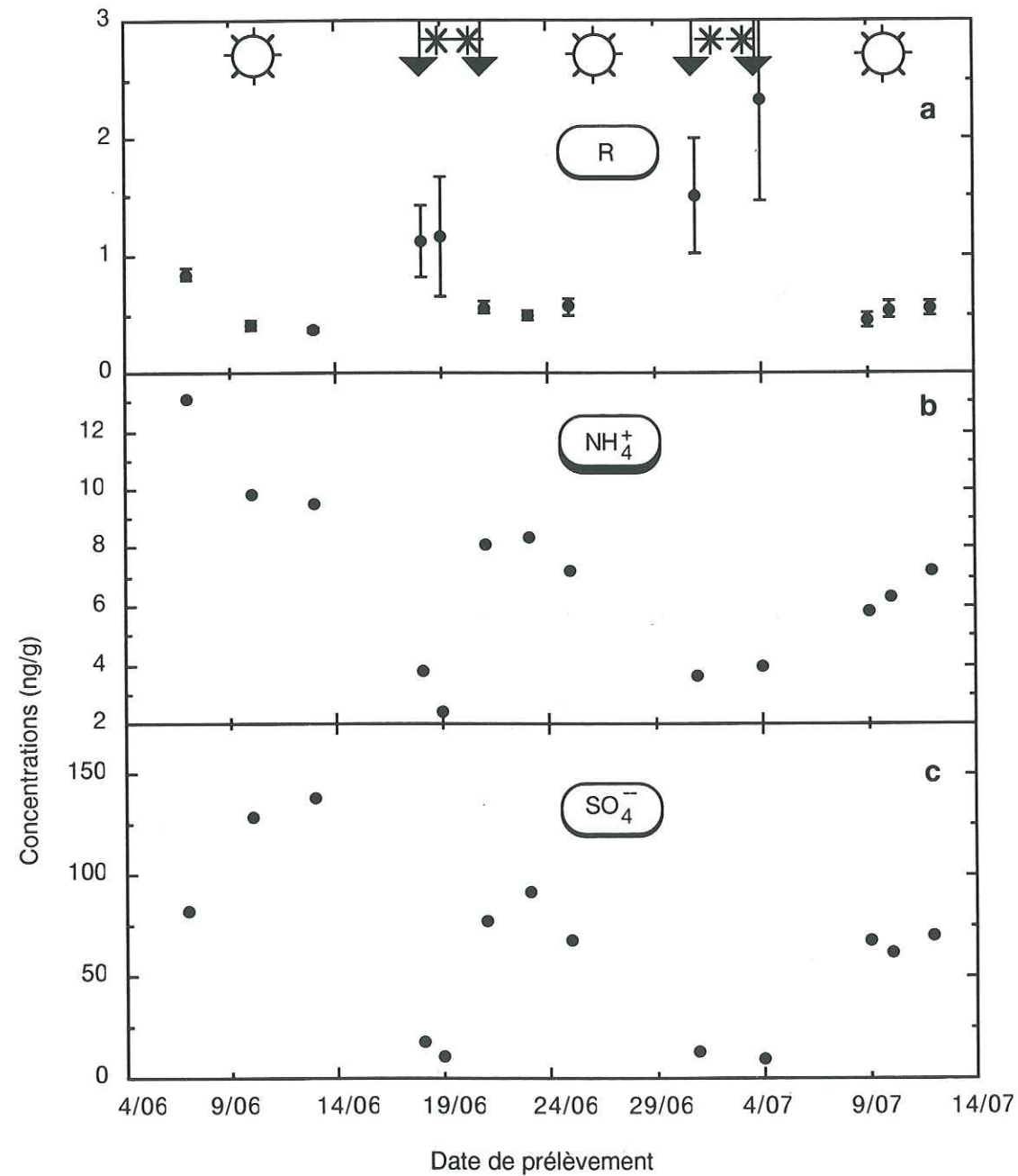


Figure 5.3 : variations du rapport R (a) et des concentrations en NH_4^+ (b), SO_4^{2-} (b) observées sur la neige de surface à GRIP après quatre chutes de neige.

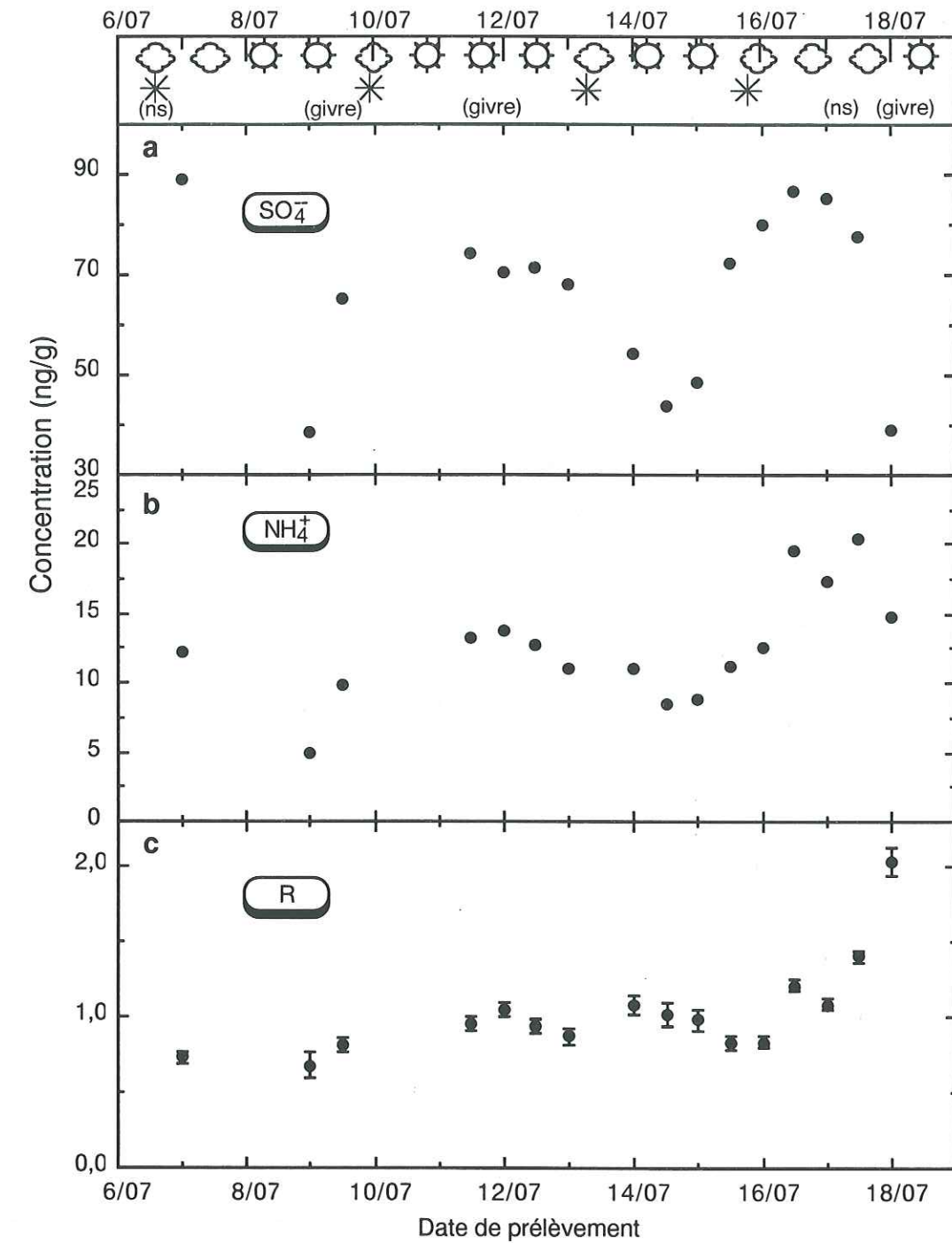


Figure 5.4 : variations des concentrations en NH_4^+ et en SO_4^{2-} et du rapport R dans la neige de surface d'ATM durant le mois de juillet 1991.

3.5. Variations saisonnières.

Le puits de 5 mètres échantillonné à ATM en 1990 couvre une période d'accumulation de 7 ans (1983-1990). Le profil de $\delta^{18}\text{O}$ (Grootes, communication personnelle) nous permet de localiser les couches de neige d'été. Le puits de 1,50 m creusé à GRIP en 1991 couvre, quant à lui, la période 1989-1991.

Les concentrations en calcium et en sulfate atteignent leurs maxima au printemps (figures 5.5 et 5.6). Le taux de précipitation et l'insolation étant minimum durant l'hiver arctique (Barrie et Bottenheim, 1989), les impuretés naturelles ou anthropiques en provenance des moyennes latitudes s'accumulent dans la troposphère des hautes latitudes nord. Lorsqu'au printemps, le vortex polaire se rétracte plus au nord, il provoque une période d'instabilité atmosphérique. L'accentuation du brassage des différentes couches atmosphériques permet alors l'afflux important d'aérosols âgés et d'aérosol frais dans la troposphère de Summit (Whitlow et al, 1992). L'arrivée de calcium essentiellement d'origine terrigène peut être associée à une recrudescence de l'activité dépressionnaire dans les régions désertiques de l'Asie, en hiver et au printemps (Barrie et Barrie, 1990 ; Mosher et Jaffrezo, 1993).

L'augmentation de la concentration du sulfate dans la précipitation printanière est généralement liée aux arrivées anthropiques en provenance des moyennes latitudes. Cependant, si sur le contour côtier arctique, les teneurs atmosphériques de SO_4^{2-} sont dix à vingt fois plus élevées en hiver qu'en été (Davidson et al, 1987 ; Barrie et Barrie, 1990), l'enregistrement des précipitations polaires montrent qu'au printemps, les concentrations de sulfate dans les couches de printemps sont tout au plus cinq fois supérieures à celles des couches d'été. Davidson et al (1989) suggèrent que cet amortissement du signal saisonnier de SO_4^{2-} pourrait être dû à une plus grande proportion de cristaux de neige givrés l'été. Cependant, cette hypothèse ne semble pas être confirmée par l'observation de la physionomie des flocons de neige tombant l'été (Borys et al, 1992) (voir chapitre 4, § 3.4.1). La différence d'amplitude entre les signaux saisonniers air-neige peut être également due à une dilution de l'enregistrement neigeux causée par une augmentation au printemps des épisodes de précipitations.

Les concentrations en ammonium minimum en hiver (2-3 ng.g^{-1}), augmentent au printemps mais contrairement aux teneurs en sulfate et en calcium, elles demeurent élevées jusqu'à la fin de l'été (10 à 15 ng.g^{-1}). Nous discuterons des différentes sources possibles de l'ammonium dans le paragraphe suivant.

La capacité de neutralisation des particules de sulfate par les poussières terrigènes est à peu près équivalente à celle de l'ammoniac (figure 5.6). En effet, si l'ammoniac neutralise partiellement l'acide sulfurique pendant la majeure partie de l'été, les arrivées anthropiques d' H_2SO_4 observées au printemps semblent être surtout neutralisées par le carbonate de calcium.

Au vu des variations saisonnières de SO_4^{2-} et de NH_4^+ , le rapport R est minimum en hiver (0,15) et atteint son maximum en été (0,65 à 1,5 suivant les années). Durant les épisodes de pollution arctique (printemps), R varie autour de 0,4. Cette valeur est cohérente avec les données de Heintzenberg et al (1981) ($R=0,5$, îles Spitsberg). Nous pouvons noter également que la valeur de R calculée dans l'aérosol et dans la neige de surface en 1991 est cohérente avec les données de R obtenues dans les couches d'été de nos différents puits.

Enfin, nous pouvons constater que les concentrations du sulfate et de l'ammonium mesurées dans les échantillons d'été prélevés dans nos différents puits, sont du même ordre de grandeur que celles observées sur nos neiges âgées. Il semble donc que, contrairement au nitrate, ces deux composés soient peu remobilisés dans le manteau neigeux après avoir été déposés à sa surface.

4. Origines de l'ammonium détecté dans la précipitation de Summit.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la concentration de l'ammonium augmente au printemps et demeure élevée durant tout l'été. Si au printemps, la troposphère de Summit est marquée par l'arrivée de masses d'air originaires des moyennes latitudes de l'hémisphère nord, elle est en été, essentiellement influencée par des masses d'air local (Davidson et al, 1993).

La décomposition bactérienne des excréments et des urines du bétail, le dégazage des sols fertilisés à l'aide d'engrais, la combustion du charbon sont les principales sources anthropiques de l'ammoniac (voir tableau 5.3). Concentrées en Eurasie et en Amérique du nord, elles sont susceptibles d'être à l'origine de l'ammonium détecté dans les couches de printemps. Cependant, le bruit de fond de NH_4^+ dans la précipitation polaire de Summit a fort peu varié entre la période actuelle et la période préindustrielle (Whitlow et al, 1992), ceci malgré le développement de l'agriculture intensive. Cette augmentation peut être aussi due à la recrudescence des émissions naturelles de NH_3 aux moyennes latitudes (voir tableau 5.3).

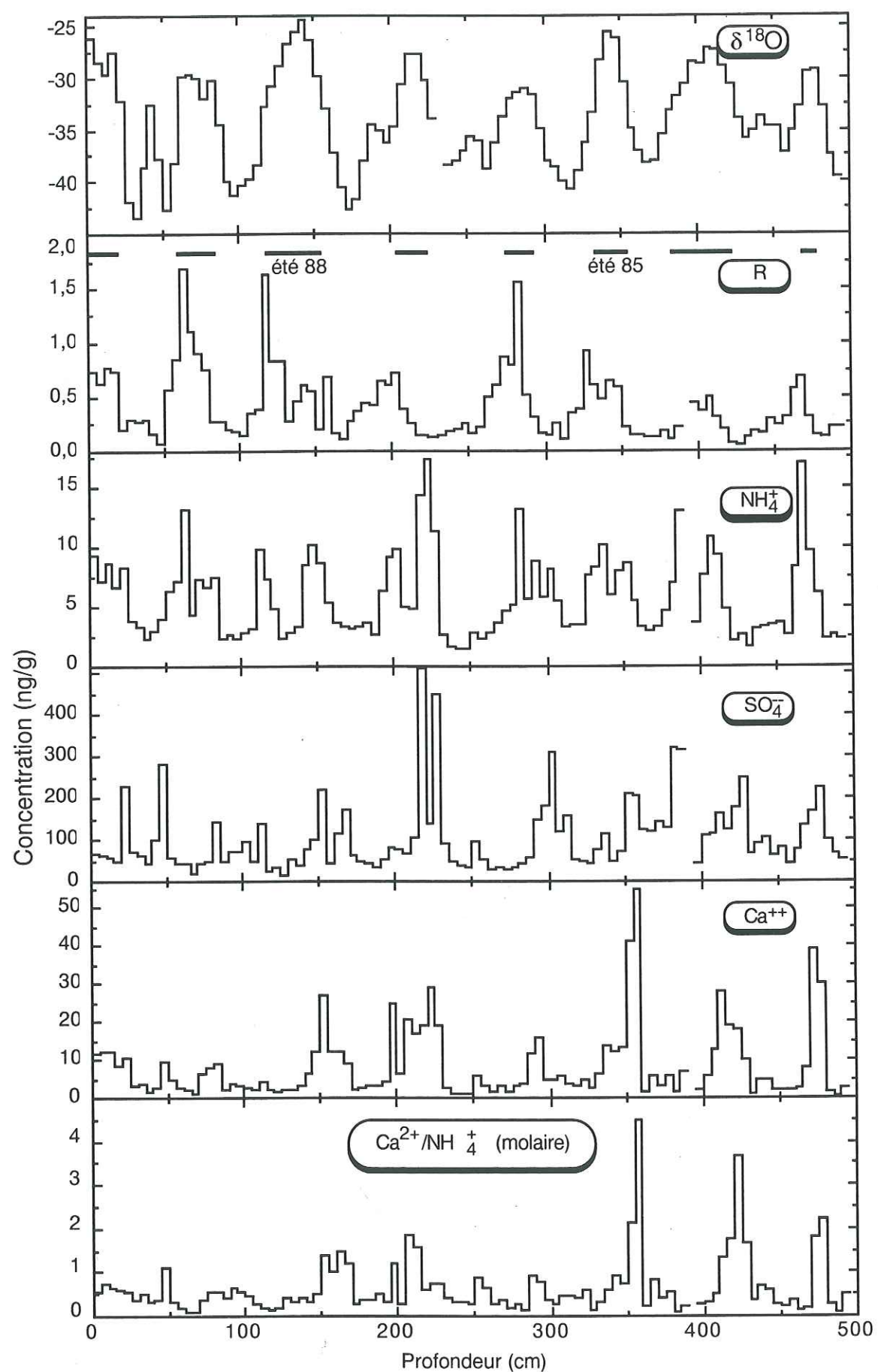


Figure 5.5 : variations saisonnières de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , R et Ca/NH_4 sur la période 1983-1990.

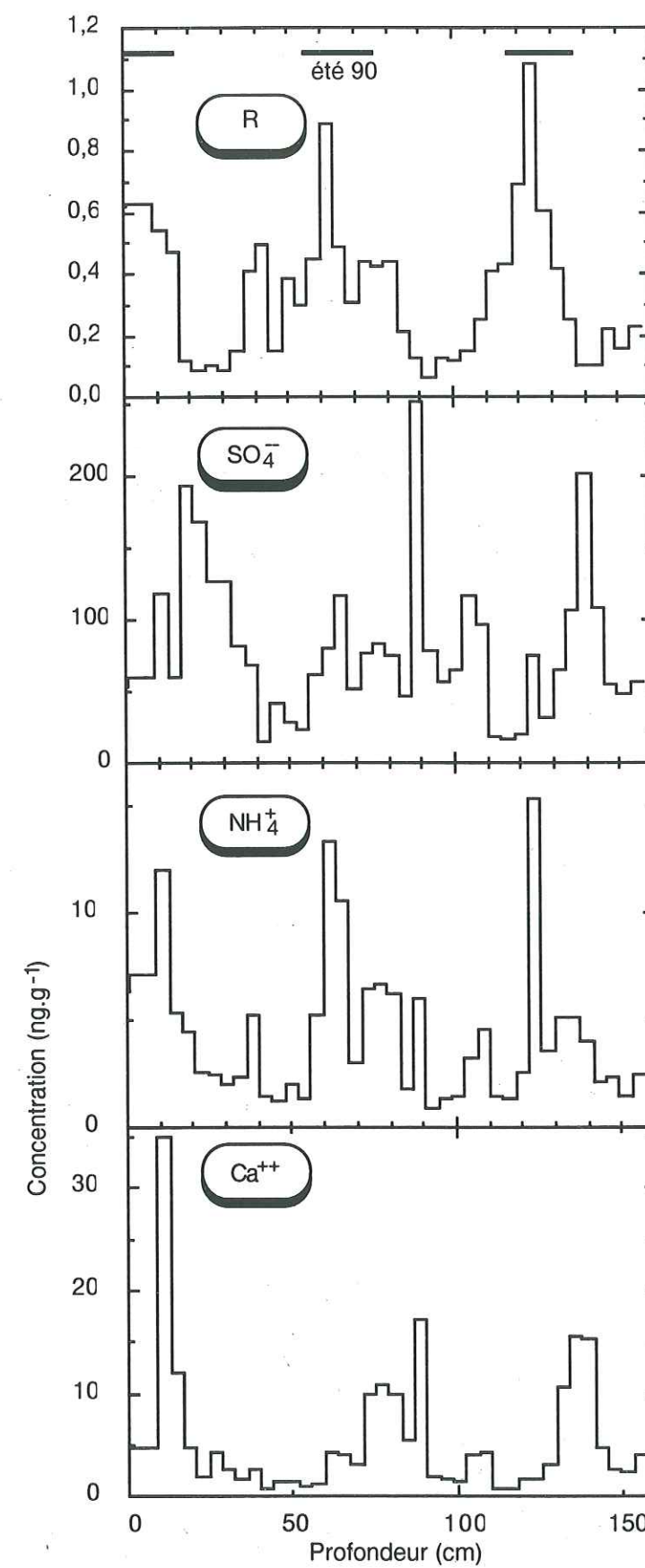


Figure 5.6 : variations saisonnières de Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ et R sur la période 1989-1991.

Les teneurs en NH_4^+ mesurées dans les couches d'été sont dues à des sources localisées aux hautes latitudes nord. Legrand et al (1992) ont montré que des feux de forêts ayant eu lieu en régions arctiques sont à l'origine de très fortes augmentations des teneurs en NH_4^+ dans la carotte de GRIP. L'activité bactérienne régnant l'été dans les nombreuses zones marécageuses du contour arctique, l'oxydation de composés organiques issus de la dégradation d'algues marines se développant sur la banquise ont aussi été évoquées comme sources potentielles de NH_3 aux hautes latitudes nord (Talbot et al, 1992).

sources	Stedman et Shetter (1983)	Warneck (1988)
combustion du charbon	<2	≤2
automobiles	-	0,2
feux de forêts	-	2-8
bétail	23	22
animaux sauvages	3	4
rejets humains	1,5	3
émissions des sols		15
engrais	3,5	3

Tableau 5.3 : sources de l'ammoniac atmosphérique (en TgN/an).

5. Neutralisation de l'acidité de bruit de fond antarctique.

Pour mieux cerner l'influence de NH_3 sur la neutralisation d' H_2SO_4 à l'échelle de hémisphère sud, nous nous sommes intéressés aux données de la précipitation et de l'aérosol antarctique en régions centrales et côtières antarctique.

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les signaux atmosphériques du NH_4^+ et de SO_4^{2-} et de R étaient correctement retranscrits dans la précipitation. De plus, si nous comparons la composition de l'aérosol et de la neige à Pôle Sud (été 1980) et à Summit (été 1991) (voir Tableau 5.4), nous constatons qu'un gramme de neige contient la quantité de sulfate présente dans environ $0,5 \text{ m}^3$ d'air, aussi bien au Groenland qu'en Antarctique. Cette relation reste vérifiée sur les données de NH_4^+ de Summit alors qu'elle ne l'est pas à Pôle Sud. Au vu des problèmes analytiques que pose la mesure de NH_3 (voir chapitre 2, § 5.2.2) et en nous basant sur la bonne retranscription de la neige, nous pensons que les données de Gras (1983) étaient erronées.

Sites	NH_4^+	SO_4^{2-}	R	Références
Pôle Sud (été 1980), neige	$1 \pm 0,5 \text{ ng.g}^{-1}$	$50 \pm 10 \text{ ng.g}^{-1}$	$0,1 \pm 0,05$	Legrand et Kirchner (1988) Legrand et al (1992)
Pôle Sud (été 1980), aérosol	$50 \pm 8 \text{ ng.m}^{-3}$	$125 \pm 25 \text{ ng.m}^{-3}$	2,15	Gras (1983)
Summit (été 1991), aérosol	19 ng.m^{-3}	$118 \pm 60 \text{ ng.m}^{-3}$	0,95	cette étude
Summit (été 1991), neige	7 ng.g^{-1}	58 ng.g^{-1}	0,65	cette étude
moyenne annuelle neige, Terre Adélie	$2,8 \pm 3 \text{ ng.g}^{-1}$	$39 \pm 20 \text{ ng.g}^{-1}$	$0,3 \pm 0,2$	Legrand (1985)
Moyenne annuelle période actuelle neige Summit	$7 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1}$ $9 \pm 8 \text{ ng.g}^{-1}$	$100 \pm 70 \text{ ng.g}^{-1}$ $103 \pm 71 \text{ ng.g}^{-1}$	$0,6 \pm 0,5$ 0,5	notre étude Whitlow et al (1992)
Moyenne annuelle neige Summit, période préindustrielle	$6 \pm 5 \text{ ng.g}^{-1}$	$37 \pm 22 \text{ ng.g}^{-1}$	0,9	Whitlow et al (1992)
Moyenne annuelle dans la neige de pôle Sud	$0,5 \text{ ng.g}^{-1}$	58 ng.g^{-1}	0,05	Kirchner et Delmas (1988)
Moyenne annuelle dans l'aérosol, à Mawson, Antarctique côtière	21 ng.m^{-3}	90 ng.m^{-3}	1,16	Savoie et al (1992)

Tableau 5.4 : concentrations de NH_4^+ et de nss SO_4^{2-} et valeur de R dans la neige et dans l'aérosol de l'Antarctique et du Groenland.

Pôle Sud, situé sur le haut plateau antarctique est alimenté par des impuretés émises aux moyennes latitudes de l'hémisphère sud, et transportées sur de longues distances dans la moyenne troposphère. Les concentrations de NH_4^+ et de SO_4^{2-} mesurées en ce site peuvent donc être considérées comme représentatives de l'atmosphère de bruit de fond de l'hémisphère sud. Les faibles valeurs de R observées dans la neige déposée en régions centrales antarctiques

suggèrent donc que l'aérosol présent dans la majeure partie de l'hémisphère sud est acide.

Les régions côtières antarctiques sont, contrairement aux régions centrales antarctiques, alimentées par des masses d'air d'origine locale. A Mawson, station côtière australienne, Savoie et al (1992) observent une concentration moyenne de NH_4^+ égale à 21 ng.m^{-3} avec un rapport R moyen de 1,16 (coefficient de corrélation entre NH_4^+ et SO_4^{2-} égale à 0,65). Leurs mesures suggèrent donc que l'océan antarctique représente une source de NH_3 suffisamment importante pour pouvoir neutraliser en partie l'acidité des hautes latitudes. Cependant, nous avons pu contrôler leur protocole de prélèvements lors de la saison ATM 91. Leurs modes de stockage (gaine polyéthylène à glissière) laissaient présager de larges contaminations lors du retour vers le lieu d'analyse.

A D10 (4km de la côte antarctique près de la base de Dumont d'Urville en Terre Adélie), Legrand et Delmas (1984) trouvaient une valeur de R moyenne égale à 0,3 (tableau 5.3). Bien que la présence fréquente de vents catabatiques soit susceptible d'atténuer fortement les arrivées directes des impuretés d'origine marine, il semble que l'océan antarctique ne soit pas une source importante de NH_3 . Des prélèvements sur une île protégée de la contamination de Dumont d'Urville vont être mis en route l'été 1993, ils pourront nous indiquer clairement l'importance des émissions locales océaniques antarctiques.

6. Conclusion.

Nous avons étudié dans ce chapitre le transfert air neige des particules d'ammonium et de sulfate au Groenland. Nous avons montré que le rapport molaire entre NH_4^+ et SO_4^{2-} dans l'aérosol se conservait dans la précipitation. Ce rapport indique qu'en atmosphère de bruit de fond de l'hémisphère nord, le sulfate est présent sous forme de bisulfate d'ammonium.

Le fait que le transfert air neige ne modifie pas les proportions entre le sulfate et l'ammonium dans la précipitation nous a permis de conclure sur la différence entre les données de précipitations et les données d'aérosols à Pôle Sud. Nous pensons que contrairement à ce qui est généralement établi, l'ammoniac ne peut être considéré comme une espèce apte à neutraliser l'acidité de l'atmosphère des hautes latitudes. De plus, nos résultats suggèrent de considérer les données de NH_4^+ antérieurement publiées avec une grande réserve.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Dans le cadre des études de la fonction de transfert menées au Groenland, nous nous étions fixés comme objectifs l'étude de trois composés importants pour la chimie polaire, à savoir le chlore, le nitrate et l'ammonium.

Notre étude a tout d'abord montré qu'il était techniquement possible d'effectuer ces mesures d'espèces présentes à l'état de trace dans l'atmosphère à l'aide de dispositifs de collecte consommant une faible quantité d'énergie. Cette étude de la fraction gazeuse de chlore et de nitrate est actuellement la seule à avoir été menée en région polaire. L'utilisation des tubes dénudeurs s'est révélée une technique satisfaisante pour étudier le nitrate dans les conditions polaires. La qualité analytique pourra cependant encore être améliorée notamment en effectuant des mesures parallèles d'autres NO_y (les dérivés organonitrés en particulier), afin d'évaluer leurs possibles interférences sur les collectes d'acide nitrique. Les collectes de chlore en phase gazeuse se sont révélées très difficiles, avec une assez mauvaise efficacité de piégeage. Malgré ces problèmes qui à l'avenir pourront être résolus par l'adjonction d'un troisième élément de collecte, notre étude a permis d'obtenir les toutes premières mesures de ce composé dans l'atmosphère polaire. Enfin, les collectes effectuées sur filtres Nylon nous ont convaincu de leur inadéquation pour l'étude de ces espèces lorsqu'elles sont présentes à l'état de trace.

Nos mesures de chlore et de nitrate démontrent clairement qu'en été, ces deux composés sont majoritairement présents en phase gazeuse dans l'atmosphère de Summit. Notre travail sur les neiges fraîches et sur le vieillissement de la couche de neige de surface montre que ces espèces gazeuses ne sont pas piégées avec la même efficacité par la précipitation ; et que des phénomènes postérieurs au dépôt prenaient place à la surface de la neige. Bien que nous n'ayons pas pu identifier clairement la physique de ces phénomènes post dépôt, notre étude montre qu'ils sont beaucoup plus importants pour ces deux espèces gazeuses que pour les aérosols. Pour progresser sur ce plan, il nous paraît très important de multiplier les études de suivis de neige de surface mais de manière plus approfondie : fréquence, analyse fine, association avec des mesures physiques rendant compte de l'état de la neige (granulométrie, teneur en eau, ventilation).

De plus la complexité des phénomènes mis en jeu nous incitera dans un proche avenir à effectuer des études en laboratoire afin de mieux caractériser les processus régissant cette interaction gaz solide.

Concernant l'ammonium, nos mesures ont permis de trancher sur le problème posé par les études antérieures et en particulier sur la contradiction apparente entre les mesures effectuées dans la neige et celles menées directement dans l'atmosphère polaire. Nous suggérons que cette contradiction n'est pas liée à une déformation par la neige du signal atmosphérique, la neige en effet retranscrit bien les rapports $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ de l'atmosphère. Par contre, notre expérience des mesures d'ammonium nous a convaincu que des précautions très strictes doivent être respectées après collecte d'un aérosol à caractère acide. L'absence de ces précautions prises dans de nombreuses études antérieures jettent clairement un doute sur leurs validités.

ANNEXES

ANNEXE 1.

L'erreur e associée à la droite d'étalonnage est estimée à un seuil de signification de 5 % par :

$$e = \frac{t S_h}{p}$$

où p est la pente de la droite d'étalonnage, t est définie par la loi de Student à $(n-2)$ degrés de liberté avec n : nombre de points de la régression linéaire et S_h est la variance totale du facteur analytique (surface des pics).

$$S_h^2 = S_2^2(1 + 1/n)$$

S_2^2 est la variance résiduelle autour de la droite de régression linéaire :

$$S_2^2 = \frac{\sum (S_i - S'_i)^2}{n-1}$$

S_i est la surface mesurée d'un pic pour un échantillon i (de concentration C_i) de la régression linéaire, S'_i étant la hauteur calculée par la régression linéaire.

ANNEXE 2.

 NH_4^+

C (ng.g ⁻¹)	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40
Surface	0,29	0,325	0,58	0,77	1,55	1,82	2,3	2,7	3,05	3,41	3,75	4,1	6,1	8,25

$$S = 0,188 + 0,20 C \quad r = 0,999 \quad e = \pm 0,6$$

 Na^+

C (ng.g ⁻¹)	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40
surface	0,23	0,33	0,57	1,08	1,71	2,1	2,7	3,2	3,9	4,5	5,05	5,6	8,5	11,3

$$S = -0,034 + 0,28 C \quad r = 0,9995 \quad e = \pm 0,6$$

 Ca^{2+}

C (ng.g ⁻¹)	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40
surface	0,24	0,321	0,58	1,22	1,8	2,47	3,24	3,9	4,8	5,6	6,1	6,64	10,22	13,44

$$S = -0,086 + 0,34 C \quad r = 0,9995 \quad e = \pm 0,8$$

 Mg^{2+}

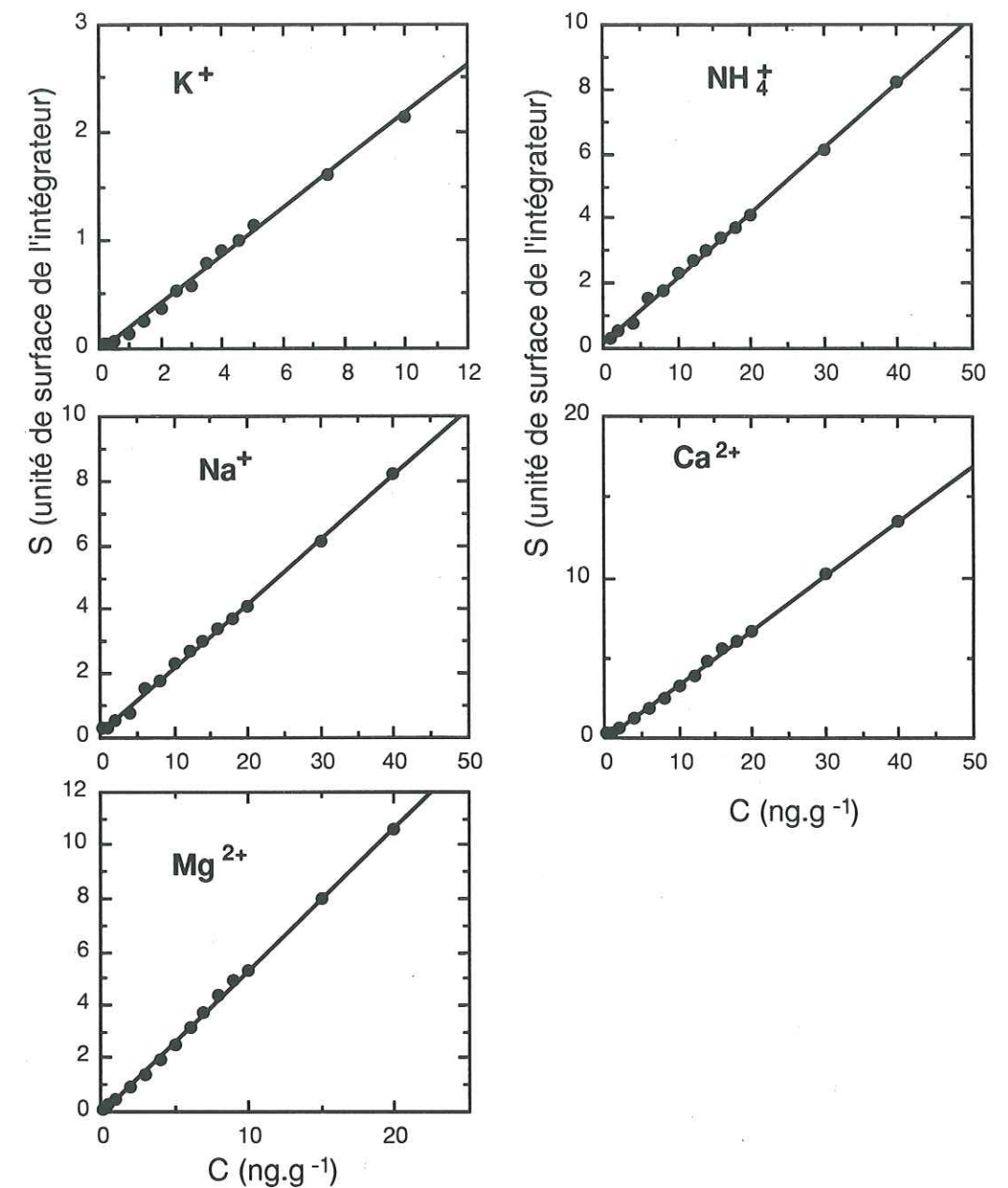
C (ng.g ⁻¹)	0,25	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
surface	0,12	0,254	0,43	0,92	1,43	1,94	2,53	3,14	3,69	4,37	4,92	5,34	7,98	10,6

$$S = -0,084 + 0,54 C \quad r = 0,9995 \quad e = \pm 0,3$$

 K^+

C (ng.g ⁻¹)	0,125	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	7,5	10
surface	0,037	0,036	0,072	0,146	0,254	0,367	0,533	0,581	0,8	0,9	1	1,13	1,6	2,15

$$S = -0,03 + 0,22 C \quad r = 0,998 \quad e = \pm 0,3$$



Droites d'étalonnage $S=f(C)$ pour les ions K^+ , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} .
 S (unité de surface de l'intégrateur) est la surface du pic, C (ng.g⁻¹) est la concentration.

 F^-

C (ng.g ⁻¹)	0,1	0,2	0,4	0,6	0,88	1	1,2	1,4	1,6	1,8
Surface	1,15	1,6	2,65	3,56	4,57	5,54	6,37	7,5	8,39	9,24

$$S = 0,692 + 4,797 C \quad r = 1 \quad e = \pm 0,02$$

CH_3COO^-

C(ng.g ⁻¹)	1,2	2,4	4,8	7,2	9,6	12	14,4	16,8	19,2	21,6
Surface	1,07	1,78	3,38	4,65	6,58	7,44	8,54	10,18	11,53	12,55

$$S = 0,593 + 0,566 C \quad r = 0,998 \quad e = \pm 0,5$$

 $\text{HOCH}_2\text{CO}_2^-$

C(ng.g ⁻¹)	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Surface	0,217	0,517	1,1	1,53	2,16	2,77	3,026	3,56	4,39	4,83

$$S = -0,028 + 1,072 C \quad r = 0,998 \quad e = \pm 0,2$$

 HCOO^-

C(ng.g ⁻¹)	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Surface	2,13	3,99	7,68	11,28	15,11	18,4	21,99	25,78	29,49	32,4

$$S = 0,456 + 1,797 C \quad r = 1 \quad e = \pm 0,3$$

 CH_3SO_3^-

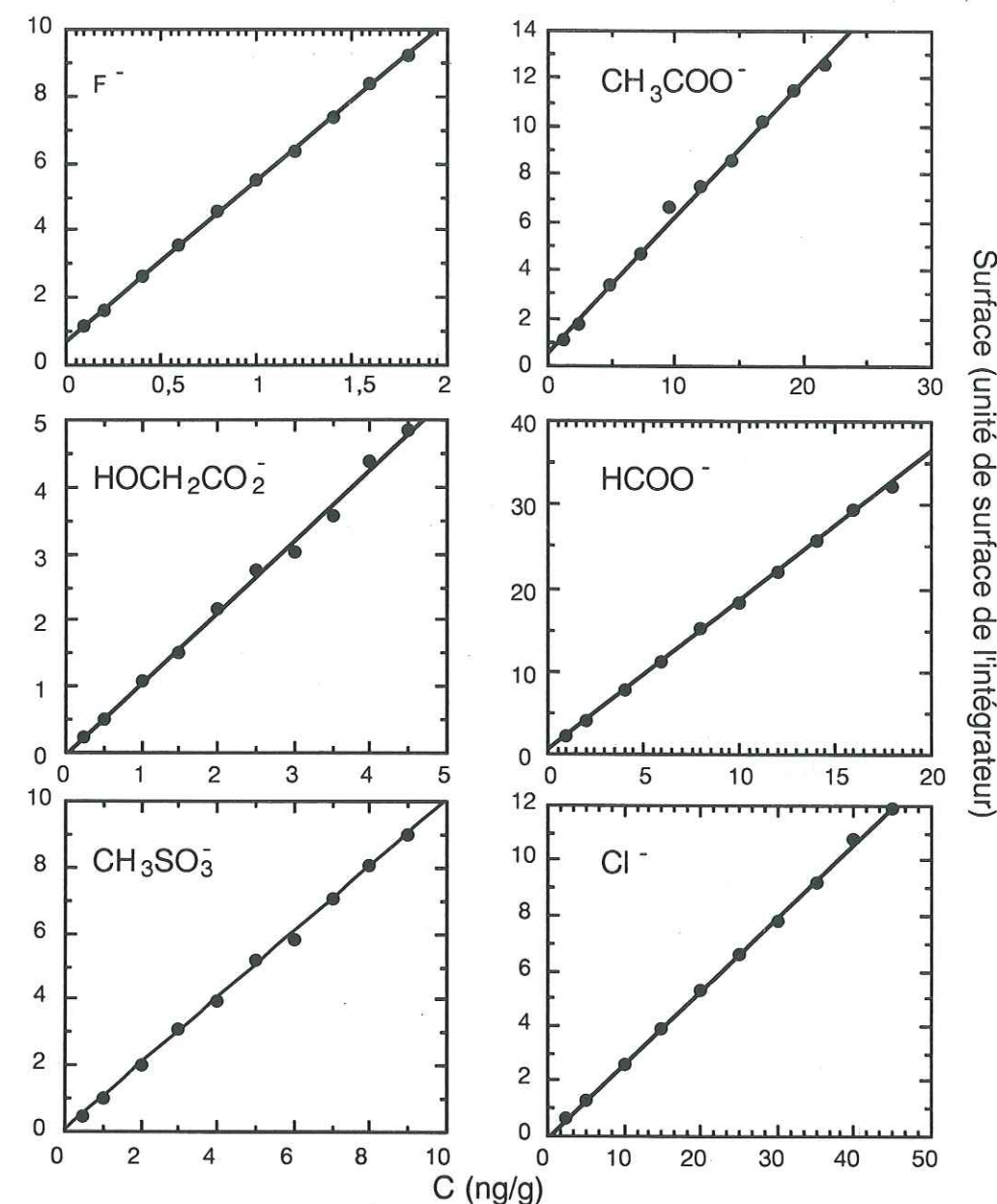
C(ng.g ⁻¹)	0,5	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Surface	0,45	1,02	2,00	3,08	3,95	5,20	5,83	7,03	8,04	8,97

$$S = 0,010 + 0,999 C \quad r = 0,999 \quad e = \pm 0,2$$

 Cl^-

C(ng.g ⁻¹)	2,5	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Surface	0,67	1,29	2,59	3,88	5,32	6,63	7,85	9,23	10,76	11,93

$$S = -0,055 + 0,267 C \quad r = 1 \quad e = \pm 0,025$$



Droites d'étalonnage $S=f(C)$ pour les ions F^- , CH_3COO^- , $\text{HOCH}_2\text{CO}_2^-$, HCOO^- , CH_3SO_3^- et Cl^- .

S (unité de surface de l'intégrateur) est la surface du pic, $C(\text{ng.g}^{-1})$ est la concentration.

 NO_3^-

C(ng.g ⁻¹)	7,5	15	30	45	60	75	90	105	120	135
Surface	0,76	1,75	3,78	5,87	8,49	10,50	12,50	14,80	17,21	18,99

$$S = -0,439 + 0,145 C \quad r = 0,999 \quad e = \pm 2$$

SO_4^{2-}

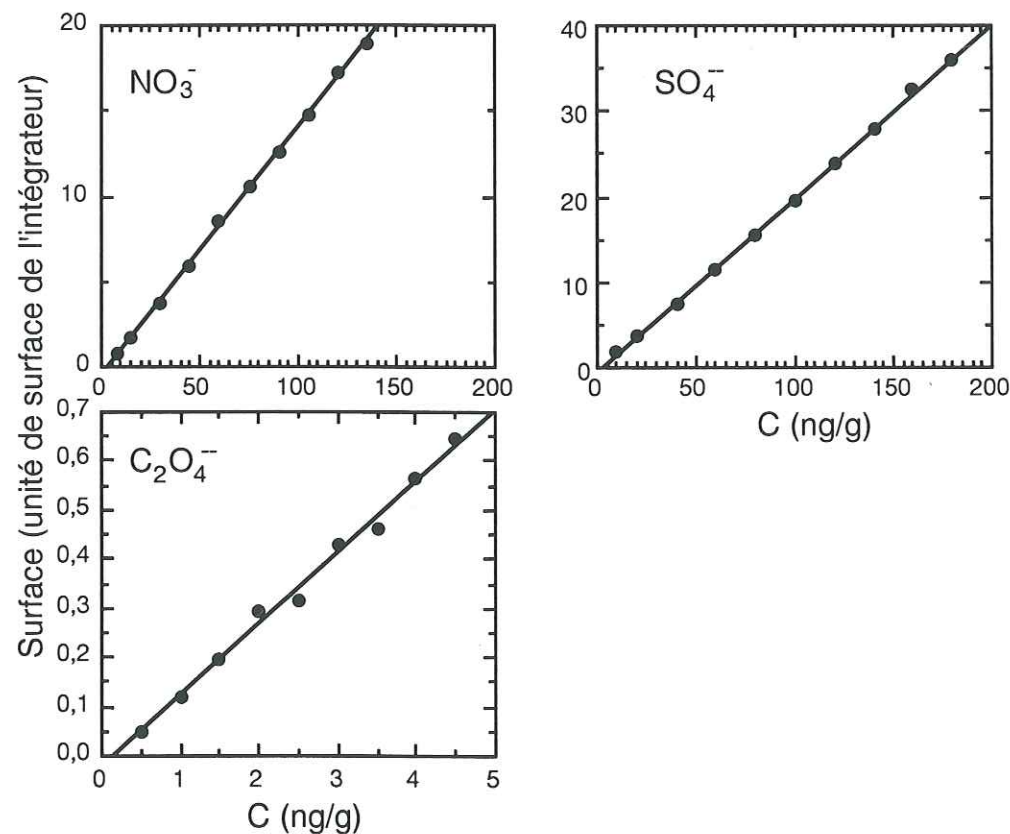
C (ng.g ⁻¹)	10	20	40	60	80	100	120	140	160	180
Surface	1,85	3,70	7,58	11,46	15,44	19,60	23,76	27,90	32,68	35,96

$$S = -0,514 + 0,203 C \quad r = 0,999 \quad e = \pm 0,2$$

 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

C (ng.g ⁻¹)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Surface	0,050	0,120	0,194	0,291	0,317	0,427	0,460	0,563	0,646

$$S = -0,514 + 0,203 C \quad r = 0,999 \quad e = \pm 0,15$$



Droites d'étalonnage $S=f(C)$ pour les ions NO_3^- , SO_4^{2-} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.
 S (unité de surface de l'intégrateur) est la surface du pic, $C(\text{ng.g}^{-1})$ est la concentration.

ANNEXE 3.

 Cl^- dans l'eau.

C (ng/g)	20	30	40	50	70	100	120	150
surface	0,95	1,19	1,61	2,01	2,81	4,01	4,90	6,13

$$S = -0,015 + 0,041 C \quad R = 0,999 \quad e = \pm 4,1$$

 NO_3^- dans l'eau.

C (ng/g)	20	30	40	50	70	100	120	150
surface	0,30	0,57	0,76	0,99	1,41	2,03	2,51	3,05

$$S = -0,085 + 0,021 C \quad R = 0,999 \quad e = \pm 3,8$$

 Cl^- dans NaF

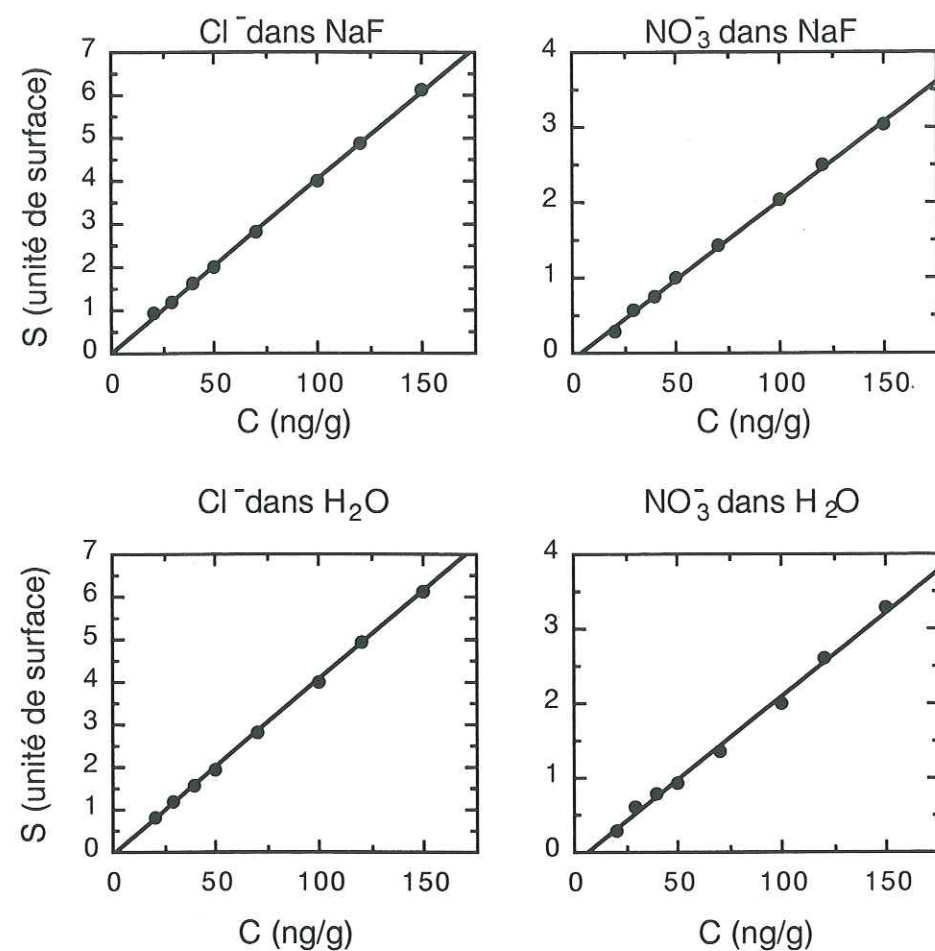
C (ng/g)	20	30	40	50	70	100	120	150
surface	0,82	1,16	1,59	1,97	2,79	4,02	4,91	6,13

$$S = -0,059 + 0,041 C \quad R = 1 \quad e = \pm 7,1$$

 NO_3^- dans NaF.

C (ng/g)	20	30	40	50	70	100	120	150
surface	0,30	0,59	0,77	0,94	1,37	1,99	2,61	3,27

$$S = -0,155 + 0,023 C \quad R = 0,998 \quad e = \pm 3,1$$



Droites d'étalonnage du NO₃⁻ et de Cl⁻ dans une matrice de fluorure de sodium et dans l'eau.

S est exprimée en unité de surface de l'intégrateur, C en ng/g.

ANNEXE 4.

Cl⁻ dans carbonate

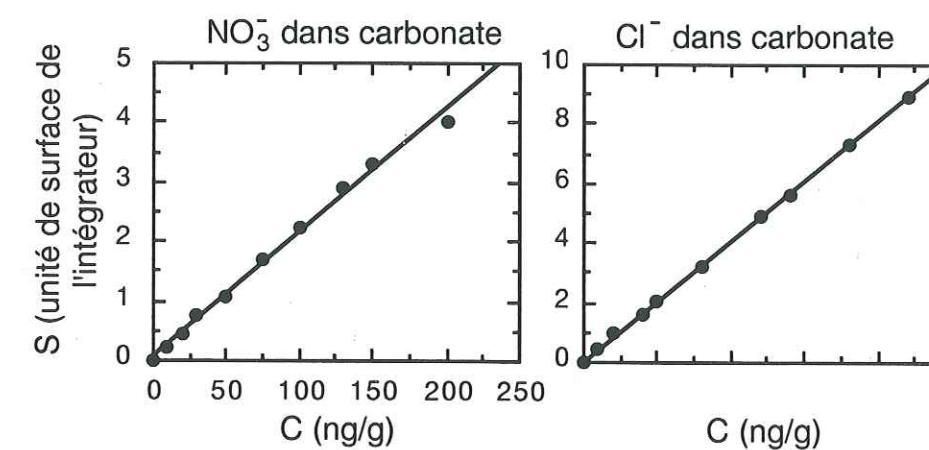
C (ng/g)	0	10	20	30	50	75	100	130	150	200
surface	0	0,21	0,45	0,75	1,07	1,69	2,24	2,89	3,31	4,02

$$S = 0,021 + 0,069C \quad R = 0,997 \quad e = \pm 12$$

NO₃⁻ dans carbonate

C (ng/g)	0	10	20	40	50	80	120	140	180	220
surface	0	0,72	1,23	1,92	2,32	3,61	5,39	6,14	7,84	10,33

$$S = 0,045 + 0,045C \quad R = 0,098 \quad e = \pm 12,4$$



Droites d'étalonnage du NO₃⁻ et de Cl⁻ dans une matrice de carbonate.
 S est exprimée en unité de surface de l'intégrateur, C en ng/g.

ANNEXE 5.

Puits de 5 m 1990

profondeur	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	R
0-5	9,4	11,4	68	0,37
5-10	9,2	12,1	61,2	0,40
10-15	8,6	12,4	59	0,39
15-20	6,6	8,5	48	0,37
20-25	8,3	10,6	227	0,10
25-30	3,9	3,4	72	0,14
30-35	3,3	3,6	62	0,14
35-40	2,4	1,7	43,4	0,15
40-45	3	2,5	98	0,08
45-50	4	9,7	282	0,04
50-55	6,4	4,8	59	0,29
55-60	7,1	2,7	44	0,43
60-65	13,2	2,1	42	0,84
65-70	4,3	1,1	20,5	0,56
70-75	7,4	6,4	43,4	0,46
75-80	6,6	8,1	46	0,38
80-85	7,5	8,9	142	0,14
85-90	2,4	2,2	46	0,14
90-95	2,6	3,8	69,4	0,10
95-100	2,4	3	70,7	0,09
100-105	2,8	2,9	97	0,08
105-110	3	1,9	49,5	0,16
110-115	9,9	4,2	137,5	0,19
115-120	7,3	1,9	24	0,81
120-125	4,8	1,8	31	0,41
125-130	2,4	2,2	15,3	0,42
130-135	2,8	2	54,4	0,14
135-140	3,3	3,2	38	0,23
140-145	8,5	6	75	0,30
145-150	10,2	12	99	0,28
150-155	8,7	27	220	0,11
155-160	5,4	12	42	0,34
160-165	3,7	12	115	0,09
165-170	3,4	9,2	173	0,05
170-175	3,2	2,1	63	0,14
175-180	3,3	2,6	46,4	0,19
180-185	3,7	3	44,8	0,22
185-190	2,6	3	33	0,21

profondeur (cm)	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	R
190-195	6,4	4,3	53	0,32
195-200	9,2	25	81	0,30
200-205	9,9	6,4	74	0,36
205-210	5	20,5	69	0,19
210-215	4,9	17	104	0,13
215-220	14,4	19	509	0,08
220-225	17,4	29,1	140	0,33
225-230	11,3	19	450	0,07
230-235	2,6	2,4	91	0,08
235-240	1,6	1,2	48	0,09
240-245	1,5	1	39	0,10
245-250	1,5	1	32	0,13
250-255	2,9	5,7	95	0,08
255-260	2,3	3,3	54	0,11
260-265	2,8	1,7	29,9	0,25
265-270	3	3	31	0,26
270-275	4,7	1,8	29	0,43
275-280	5,2	3,2	34,5	0,40
280-285	13,2	3,5	45	0,78
285-290	5,6	11,6	57	0,26
290-295	8,9	15,7	148	0,16
295-300	5,8	4,8	179	0,09
300-305	8,1	4,7	309	0,07
305-310	5,6	5,8	118	0,13
310-315	3,4	3,7	155	0,06
315-320	3,5	3,3	52	0,18
320-325	3,5	4,5	47	0,20
325-330	7,7	2,5	44	0,47
330-335	8,4	6,3	74	0,30
335-340	10,2	13,5	113	0,24
340-345	6	12,1	49,7	0,32
345-350	8	13,1	71,9	0,30
350-355	8,6	41	210	0,11
355-360	5,5	55	207	0,07
360-365	3,3	1,8	122	0,07
365-370	3,1	5,7	118	0,07
370-375	3,4	3,2	141	0,06
375-380	4,7	6	130	0,10
380-385	7	1,6	320	0,06
385-390	13	6,6	313	0,11
395-400	3,6	2,1	43,5	0,22
400-405	7,7	5,9	112	0,18
405-410	10,8	12,6	115	0,25
410-415	9,4	28	163	0,15
415-420	4,9	19,2	126	0,10

profondeur (cm)	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	R
420-425	2,2	17,8	177	0,03
425-430	2,7	9,9	250	0,03
430-435	1,6	1,3	67	0,06
435-440	3,1	4,7	89,5	0,09
440-445	3,4	4,6	106	0,09
445-450	3,6	2,3	64	0,15
450-455	3,6	2	81,2	0,12
455-460	2,6	2,1	45	0,15
460-465	8,4	2,9	77,1	0,29
465-470	17	7,7	134	0,34
470-475	9,7	39	168	0,15
475-480	6,1	30,2	223	0,07
480-485	2,4	1,5	102	0,06
485-490	2,7	0,6	64,5	0,11
490-495	2,3	2,5	53,3	0,12

Données obtenues dans le puits de 5 m échantillonné à ATM en 1990. Les concentrations sont exprimées en ng/g et R est le rapport molaire NH₄⁺/SO₄²⁻.

Puits de GRIP 1991.

Profondeur (cm)	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	R
0-1	4,60	6,30	54,00	0,62
1-9	4,60	7,10	60,00	0,63
9-12,9	35,10	12,00	118,00	0,54
9-16,8	12,00	5,30	60,50	0,47
16,8-20,7	4,80	4,40	194,00	0,12
20,7-24,6	1,90	2,60	168,00	0,08
24,6-28,5	4,20	2,50	127,00	0,10
28,5-32,4	2,50	2,00	126,00	0,08
32,4-36,3	1,70	2,30	81,60	0,15
36,3-40,2	2,50	5,20	68,00	0,41
40,2-44,1	0,80	1,40	15,00	0,50
44,1-48	1,30	1,20	42,10	0,15
48-51,9	1,40	2,00	28,00	0,38
51,9-55,8	1,00	1,30	23,00	0,30
55,8-59,7	1,20	5,20	62,00	0,45
59,7-63,6	4,30	13,30	80,00	0,89
63,6-67,5	3,90	10,60	117,00	0,48
67,5-71,4	3,00	3,00	52,00	0,31
71,4-75,3	9,80	6,40	77,40	0,44
75,3-79,2	10,90	6,70	83,60	0,43
79,2-83,1	9,80	6,20	74,70	0,44
83,1-87	5,50	1,80	45,90	0,21
87-90,9	17,20	6,00	252,00	0,13
90,9-94,8	1,90	0,90	77,80	0,06
94,8-98,7	1,70	1,30	56,10	0,12
98,7-102,6	1,50	1,40	65,40	0,11
102,6-106,5	3,90	3,20	117,00	0,15
106,5-110,4	4,30	4,60	96,80	0,25
110,4-114,3	0,80	1,40	18,30	0,41
114,3-118,2	1,60	2,60	20,20	0,69
118,2-122,1	1,70	15,30	75,30	1,08
122,1-126	3,00	3,50	31,10	0,60
126-129,9	10,60	5,10	65,00	0,42
129,9-133,8	15,60	5,10	107,00	0,25
133,8-137,7	15,30	4,00	202,00	0,11
137,7-141,6	4,60	2,10	108,00	0,10
141,6-145,5	2,60	2,30	55,20	0,22
145,5-149,4	2,30	1,40	47,80	0,16
149,4-153,3	3,90	2,40	56,70	0,23

Données obtenues dans le puits de 4 m échantillonné à GRIP en 1991. Les concentrations sont exprimées en ng/g et R est le rapport molaire NH₄⁺/SO₄²⁻.

ANNEXE 6.

Suivi de neige de surface effectué à GRIP.

date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	R
7/6	35,6	270	82,5	13,1	0,85
10/6	35,5	220	128,0	9,8	0,41
13/6	71,4	437	138,0	9,5	0,37
17/6	15,0	122	18,0	3,8	1,13
19/6	8,1	58	11,0	2,4	1,16
21/6	36,5	261	77,1	8,1	0,56
23/6	41,2	319	91,9	8,4	0,49
25/6	33,0	299	68,4	7,2	0,56
28/6	29,2	253	54,0	6,3	0,62
1/7	15,3	138	12,7	3,6	1,51
4/7	8,3	66	9,2	4,0	2,32
9/7	56,0	490	67,8	5,8	0,46
10/7	59,9	542	62,5	6,3	0,54
12/7	45,5	400	69,9	7,2	0,55

Les concentrations sont exprimées en ng/g.

Suivi de neige de surface effectué à ATM.

Date	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	R
18/6	10,3	94,9	12,7	2,50	1,05
7/7	53,1	426,7	89,0	12,20	0,73
9/7 (m)	27,2	213,3	38,8	4,90	0,67
9/7 (s)	38,1	294,2	65,1	9,90	0,81
11/7 (s)	32,7	284,1	74,0	13,30	0,96
12/7 (m)	21,7	189,0	70,3	13,75	1,04
12/7 (s)	30,0	265,8	71,6	12,70	0,95
13/7	23,1	204,4	68,0	11,10	0,87
14/7 (m)	25,4	291,5	54,4	11,00	1,08
14/7 (s)	23,8	258,0	44,0	8,42	1,02
15/7 (m)	22,2	223,8	48,5	8,91	0,98
15/7 (s)	27,6	260,4	72,6	11,20	0,82
16/7 (m)	27,3	260,6	80,1	12,50	0,83
16/7 (s)	35,2	349,3	86,5	19,60	1,21
17/7 (m)	38,8	404,1	85,4	17,40	1,09
17/7 (s)	51,1	528,0	77,6	20,40	1,40
18/7	57,1	606,7	38,9	14,80	2,03
6/8	25,8	329,3	32,3	4,60	0,76
24/8 (m)	12,9	175,3	20,0	5,30	1,41
24/8 (s)	4,2	57,8	8,7	1,75	1,07

Les concentrations sont exprimées en ng/g.

ANNEXE 7.

	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	R	Cl ⁻ /Na ⁺
23/6-25/6	96,3	14,2	0,79	0,26
28/6-1/7	68,2	9,7	0,75	0,37
1/7-2/7	285,0	21,3	0,40	0,52
2/7-6/7	163,3	44,6	1,46	
6/7-8/7	80,8	16,4	1,08	0,56
8/7-9/7	198,4	37,2	1,00	
10/7-12/7	83,0	20,9	1,34	0,49
12/7-13/7	51,4	14,5	1,50	0,89
13/7-15/7	171,0	19,5	0,61	
15/7-17/7	187,9	24,9	0,71	0,38
17/7-18/7	166,1	30,5	0,98	3,39
18/7-22/7	189,7	34,1	0,96	0,29
22/7-23/7	178,6	34,9	1,04	1,08
23/7-26/7	168,9	27,7	0,87	4,09
26/7-31/7	128,1	20,9	0,87	2,85
2/8-5/8	199,7	30,9	0,82	0,96
5/8-6/8	100,7	19,1	1,01	
6/8-7/8	169,4	25,7	0,81	0,40
7/8-9/8	129,8	20,1	0,82	0,45
10/8-12/8	119,7	17,7	0,79	
12/8-13/8	63,7	14,4	1,20	0,16
13/8-14/8	109,2	16,1	0,79	
14/8-16/8	65,5	8,4	0,69	
16/8-19/8	78,7	9,2	0,62	
19/8-20/8	85,1	26,3	1,65	
20/8-21/8	66,2	13,5	1,09	
21/8-22/8	59,1	9,7	0,87	0,23
22/8-24/8	33,0	7,8	1,26	
24/8-26/8	93,4	14,4	0,82	0,26
26-27/8	9,9	2,5	1,33	
27/8-28/8	86,7	13,6	0,84	0,75
28/8-29/8	88,3	8,6	0,52	0,30

Composition de l'aérosol collecté sur la ligne porte filtres multiétage.
Concentrations en ng.m⁻³, R rapport molaire NH₄⁺/SO₄²⁻, rapport marin avec
concentrations exprimées en ng/m⁻³.

ANNEXE 8.

Date	pCl ⁻ (ng/m ³)	pNO ₃ ⁻ (ng/m ³)	limite de détection pCl ⁻	limite de détection pNO ₃ ⁻
28/06-1/07	25,3	3,4	10,85	5,54
1/07-2/07	83,3	14,2	15,56	7,95
2/07-6/07	20,5	13,9	7,59	3,88
8/07-10/07	≤ld	≤ld	12,89	6,58
10/07-12/07	12,8	≤ld	12,36	6,31
12/07-13/07	8,5	4,5	10,57	5,40
13/07-15/07	<ld	≤ld	11,52	5,89
15/07-17/07	5,5	<ld	10,17	5,19
17/07-18/07	50,4	10,4	17,20	8,78
21/07-22/07	<ld	21,9	18,31	9,35
22/07-23/07	<ld	4,8	17,65	9,01
23/07-26/07	<ld	4,3	5,39	2,75
26/07-31/07	<ld	4,8	4,99	2,55
31/07-2/08	2,4	3,1	3,68	1,88
2/08-5/08	2,4	4,1	4,40	2,25
5/08-6/08	9,2	5,3	12,51	6,39
6/08-7/08	<ld	9,4	11,30	5,77
7/08-9/08	<ld	4,9	5,86	2,99
9/08-10/08	<ld	≤ld	9,77	4,99
10/08-12/08	<ld	9,5	4,97	2,54
12/08-13/08	<ld	3,5	8,90	4,55
13/08-14/08	25,2	13,1	18,45	9,42
14/08-16/08	<ld	≤ld	7,84	4,00
16/08-18/08	<ld	6,4	6,84	3,49
18/08-19/08	<ld	≤ld	26,05	13,30
20/08-21/08	15,7	5,2	18,94	9,67
21/08-22/08	<ld	10,1	19,90	10,16
22/08-24/08	<ld	3,3	6,39	3,26
24/08-26/08	6,9	11,3	8,77	4,48
26/08-27/08	<ld	≤ld	17,49	8,93
27/08-28/08	<ld	10,7	15,46	7,90
28/08-29/08	<ld	5,0	10,08	5,15

Composition de l'aérosol collecté sur la ligne "dénudeurs". Concentrations en ng.m⁻³.

BIBLIOGRAPHIE

Anlauf K.G., Mac Tavish D.C., Wiebe, H.A., Schiff H.I., MacKay G.I., 1988
Measurement of atmospheric nitric acid by the filter method and comparisons with the tunable diode laser and others methods.
Atmos. Environ., 22 (8), pp 1579-1586.

Barrie L.A., Den Hartog G., Bottenheim J.W., and Landsberger S., 1989
Anthropogenic aerosols and gases in the lower troposphere at Alert in April 1986.
J. Atmos. Chem., 9, pp 101-127.

Barrie L.A. and Bottenheim J.W., 1989
Sulphur and nitrogen pollution in the Arctic atmosphere.
Pollution of the Arctic atmosphere, W. Sturges (ed), Elsevier, New York, pp 155-183.

Barrie L.A. and Barrie M.J., 1990
Chemical components of lower tropospheric aerosols in the high Arctic : six years of observations.
J. Atmos. Chem., 11, pp 211-226.

Barrie L.A., 1992
Scavenging ratios : black magic or a useful scientific tool.
Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange, Volume 3, Proceedings of the fifth international conference, Schwartz S.E. and Slinn W.G.N. (eds.), Richland, Washington, 15-19 July 1991, Hemisphere Publishing Company, Washington D.C., pp 403-417.

Bassett M. and Seinfeld J.H., 1983
Atmospheric equilibrium model of sulphate and nitrate aerosols.
Atmos. Envir., 17 (11), pp 2237-2252.

Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N., 1960
Transport phenomena.
J. Wiley & Sons, New York, 779 pp.

Borys R.D., Hindman E.E. and Demott P.J., 1988
The chemical fractionation of atmospheric aerosol as a result of snow formation and growth.
J. Atmos. Chem., 7, pp 213-239.

Borys R.D., Del Vecchio D., Jaffrezo J.L., Dibb, J.E. and Mitchell D.L., 1992
Field observations, measurements and preliminary results from a study of wet deposition processes influencing snow and ice chemistry at Summit, Greenland.
Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange, Volume 3, Proceedings of the fifth international conference, Schwartz S.E. and Slinn W.G.N. (eds.), Richland, Washington, 15-19 July 1991, Hemisphere Publishing Company, Washington D.C., pp 1705-1718.

Borys R.D., Del Vecchio D., Jaffrezo J.L., Davidson C.I. and Mitchell D.L., 1993
Assessment of ice particle growth processes at Dye 3 Greenland.
Atmos. Envir., sous presse.

Braman R.S., Shelley T.J. and McClenny W.A., 1982

Tungstic acid for preconcentration and determination of gaseous and particulate ammonia and nitric acid in ambient level.

Anal. Chem., 54, pp 358-364.

Brice J., Lux J.E. and Stevens R.D.S., 1982

The measurement of filter collection efficiencies of atmospheric reactive gases at low temperature.

Report to Atmospheric Environment Service, 62 pp.

Brimblecombe P. and Clegg S.L., 1988

The solubility and behaviour of acid gases in the marine aerosol

J. Atmos. Chem., 7, pp 1-18.

Brock C.A., Radke L.F., Lyons J.H. and Hobbs P.V., 1989

Arctic hazes in summer over Greenland and the north American Arctic I : Incidence and origins.

J. Atmos. Chem., 8, pp 129-148.

Cadle S.H., 1991

Dry deposition to snow packs.

Seasonal Snow packs - Processes of Compositional Change, T.D. Davies et al (eds.), NATO ASI series, Vol G28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 21-66.

CETAMA, 1989

Statistiques appliquées à l'exploitation des mesures, Masson (ed), Paris.

Calvert J.G., Lazrus A., Kok G.L., Heikes B.G., Walega J.G., Lind J. and Cantrell C.A., 1985

Chemical mechanisms of acid generation in the troposphere.

Nature, 317, pp 27-35.

Chatfield R.B., Charlson R.J., Friend J.P., Jaeschke W., Kley D. and Schiff H.I., 1985

The transformation of sulphur and nitrogen in the remote atmosphere.

The biogeochemical cycling of sulphur and nitrogen in the remote atmosphere, J.N. Galloway et al (eds), NATO ASI series, Vol. C159, D. Reidel, Dordrecht, pp 83-101.

Cicerone R.J., 1981

Halogens in the atmosphere.

Rev. Geophys. Space Phys., 19 (1), pp123-139

Clegg S.L. and Brimblecombe P., 1985

Potential degassing hydrogen chloride from acidified sodium chloride droplets.

Atmos. Envir., 19 (3), pp 465-470.

Colbeck S.C., 1989

Snow crystal growth with varying surface temperatures and radiation penetration.

J. of Glaciology, 35 (119), pp 23-29.

Collett J.L., Prévôt A.S.H., Staehelin J. and Waldvogel A., 1991

Physical factors influencing winter precipitation chemistry.

Envir. Sci. Technol., 25 (4), pp 782-788.

Crutzen P.J., 1979

The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere.

Annu. Rev. Earth Planet Sci., 7, 443-472.

Cunningham W.C. and Zoller W.H., 1981

The chemical composition of remote area aerosols.

J. Aerosol Sci., 12, pp 367-384.

Davidson C.I., Chu L., Grimm T.C., Nasta M.A. and Quamoos M.P., 1981

Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland Ice Sheet.

Atmos. Envir., 19, pp 1421-1437.

Davidson C.I., Santhanam S., Fortmann R.C. and Olson M.P., 1985

Atmospheric transport and deposition of trace elements onto Greenland Ice Sheet.

Atmos. Envir., 19, pp 2065-2081.

Davidson C.I., Honrath R.E., Kadane J.B., Tsay R.S., Mayewski P.A., Lyons W.B. and Heidam N.Z., 1987

The scavenging of atmospheric sulphate by arctic snow.

Atmos. Envir., 21, pp 871-882.

Davidson C.I., Harrington J.R., Stephenson M.J., Small M.J., Boscoe F.P. and Gandley R.E., 1989

Seasonal variations in sulphate, nitrate and chloride in the Greenland ice sheet : relation to atmospheric concentrations.

Atmos. Envir., 23 (11), pp 2483-2493.

Davidson C.I., Jaffrezo J.L., Small M.J., Summers P.W., Olson M.P. and Borys R.D., 1993

Trajectory analysis of source regions influencing the south Greenland ice sheet during the DGASP program.

Atmos. Envir., sous presse.

Davis R.E., 1991

Links between snow pack physics and snow pack chemistry.

Seasonal Snow packs - Processes of Compositional Change, T.D. Davies et al (eds.), NATO ASI series, Vol G28, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 115-138.

Dibb J.E., Jaffrezo J.L. and Legrand M., 1992a

Initial findings of recent investigations of air snow relationships in the Summit region of the Greenland ice sheet.

J. Atmos. Chem., 14, pp 167-180.

Dibb J.E., 1992b

Further insights into air snow relationships at Summit, Greenland from beryllium 7 and lead 210.

Proceedings of the Fifth International Symposium on Arctic Air Chemistry, Copenhagen Denmark, 8-10 September 1992.

Dibb J.E., Talbot R.W., Gregory G.L., 1992c

Beryllium 7 and lead 210 in the western hemisphere Arctic atmosphere : observations from three recent aircraft-based sampling programs.

J. Geophys. Res., 97 (D15), pp 16709-16715.

Duncan C.L., 1992

Chemistry of rime and snow collected at a site in the central Washington Cascades.

Envir. Sci. Technol., 26 (1), pp 61-66.

Duhram J.L. and Stockburger L., 1986

Nitric acid air diffusion coefficient : experimental determination.

Atmos. Envir., 20 (3), pp 559-563.

Duhram J.L., Spiller L.L. and Ellestad T.G., 1987

Nitric acid-nitrate aerosol measurements by a diffusion denuder : a performance evaluation.

Atmos. Envir., 21 (3), pp 589-598.

Eatough D.J., White V.F., Hansen L.D., Eatough N.L. and Ellis E.C., 1985

Hydration of nitric acid and its collection in the atmosphere by diffusion denuders.

Analyt. Chem., 57, pp 743-748.

Feniet C., 1990

L'acide méthanesulfonique dans la précipitation antarctique, implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes.

Thèse de Doctorat de l'Université Grenoble 1, Publication n°657 du LGGE, 260 pp.

Fahey D.W., Solomon S., Kawa S.R., Loewenstein M., Podolske J.R., Strahan S.E. and Chan K.R., 1990

A diagnostic for denitrification in winter polar stratospheres.

Nature, 345, pp 698-702.

Ferm M., 1986

A Na₂CO₃ coated denuder and filter for determination of Gaseous HNO₃ and particulate NO₃⁻ in the atmosphere.

Atmos. Envir., 20 (6), pp 1193-1201.

Galasyn J.F., Tschudy K.L. and Huebert B.J., 1987

Seasonal and diurnal variability of nitric acid vapour and ionic aerosol species in the remote free troposphere at Mauna Loa, Hawaii.

J. Geophys. Res., 92 (D3), pp 3105-3113.

Gilliland E.R., 1934

Diffusion coefficients in gaseous systems
Ind. Eng. Chem., 26 (6), pp 681-685.

Goldan P.D., Kuster W.C., Albritton D.L., Fehsenfeld F.C., Connell P.S., Norton R.B. and Huebert B.J., 1983

Calibration and tests of the filter collection method for measuring clean air ambient levels of nitric acid.
Atmos. Envir., 17 (7), pp 1355-1364.

Gormley P.G. and Kennedy M., 1949

Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube.
Proc. R. Ir. Acad., 52A, 163-169.

Gras J.L., 1983

Ammonia and ammonium concentration in the Antarctic atmosphere.
Atmos. Envir., 17, pp 815-818.

Gregory G.L., Hoell J.M., Huebert B.J., Van Bramer S.E., Le Bel P.J., Vay S.A., Marinaro R.M., Schiff H.I., Mackay G.I. and Karecki D.R., 1990

An intercomparison of airborne nitric acid measurements.
J. Geophys. Res., 951 (D7), pp 10089-10102.

Harrison R.M., Rapsomanikis S. and Turnbull A., 1989

Land-surface exchange in a chemically-reactive system ; surface fluxes of HNO_3 , HCl and NH_3 .
Atmos. Envir., 23 (8), pp 1795-1800.

Hayes D., Snetsinger K., Ferry G., Oberbeck V. and Farlow N., 1980

Reactivity of stratospheric aerosol to small amounts of ammonia in the laboratory environment.
Geophys. Res Lett., 7 (11), pp 974-976.

Heidam N.Z., 1984

The component of the Arctic aerosol.
Atmos. Envir., 18, pp 329-343.

Heintzenberg J., Hanson H.C. and Lannefors H., 1981

The chemical composition of Arctic haze at Ny-Alesund, Spitzbergen.
Tellus, 33, 162-171.

Hering S.V., Lawson D.R., Allegrini I., Febo A., Perrino C., Possanzini M., Sickles II J.E., Anlauf K.G., Wiebe A., Appel B.R., John W., Ondo J., Wall S., Braman R.S., Sutton R., Cass G.R., Solomon P.A., Eatough D.J., Eatough N.L., Ellis E.C., Grosjean D., Hicks B.B., Womack J.D., Horrocks J., Knapp K.T., Ellestad T.G., Paur R.J., Mitchell W.J., Pleasant M., Peake E., MacLean A., Pierson W.R., Brachaczek W., Schiff H.I., Mackay G.I., Spicer C.W., Stedman D.H., Winer A.M., Biermann H.W. and Tuazon E.C., 1988

The nitric acid shootout : field comparison of measurement method.
Atmos. Envir., 22 (8), pp 1519-1539.

Huebert B.J. and Lazrus A.L., 1980

Tropospheric gas phase and particulate nitrate measurements.
J. Geophys. Res., 85 (C12), pp 7322-7328.

Huebert B.J., Fehsenfeld F.C., Norton R.B. and Albritton D., 1983

The scavenging of nitric acid by snow.
Precipitation scavenging, dry deposition and resuspension, Vol. 2, Pruppacher et al (eds), Elsevier Science Publ., pp 293-302.

Ibrahim M., Barrie L.A., Fanak F., 1983

An experimental and theoretical investigation of the dry deposition of particles to snow, pine trees and artificial collectors.
Atmos. Envir., 20, pp 1165-1170.

Iribarne J.V. and Pyshnov T., 1990

The effect of freezing on the composition of supercooled droplets - I. Retention of HCl , HNO_3 , NH_3 and H_2O_2 .
Atmos. Envir., 24A (2), pp 383-387.

Jacob D.J., Wofsy S.C., Bakwin P.S., Fan S.M., Harriss R.C., Talbot R.W., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Browell E.V., Gregory G.L., Sachse G.W., Shipham M.C., Blake D.R. and Fitzjarrald D.R., 1992

Summertime photochemistry of the troposphere at high northern latitudes.
J. Geophys. Res., 97 (D15), pp 16421-16431.

Jaffrezo J.L., Dibb J.E. and Davidson C.I., 1991

GISP2 studies of the atmosphere and surface snow at Summit (Greenland).
EOS, Trans. Ame. Geophys. Union, 72, pp 250-251.

Jaffrezo J.L. and Davidson C.I., 1993

The Dye 3 Gas and Aerosol Sampling Program : an overview.
Atmos. Envir., sous presse.

Jaffrezo J.L., Hillamo R.E., Maenhaut W. and Davidson C.I., 1993

Size distributions and dry deposition velocities for atmospheric trace elements at Dye 3, Greenland.
Atmos. Envir., sous presse.

Johansson C. and Granat L., 1986

An experimental study of dry deposition of gaseous nitric acid to snow.
Atmos. Envir., 20 (6), pp 1165-1170.

Keene W.C., Pszenny A.P., Jacob D.J., Duce R.A., Galloway J.N., Schultz-Tokos J.J., Sievering H. and Boatman J.F., 1990

The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere.
Global Biogeochem. Cycles, 4 (4), pp 407-430.

Keuken M.P., Schoonebeek C.A.M., Van wensveen-Louter A. and Slanina J., 1988

Simultaneous sampling of NH_3 , HNO_3 , HCl , SO_2 , H_2O_2 in ambient air by a wet annular denuder system.
Atmos. Envir., 22 (11), pp 2541-2548.

Kirchner S. and Delmas R.J., 1988

A 1000 yr glaciochemical study at the South Pôle.

Annals of Glaciology, 10, pp 80-84.

Laj P., 1992

Chimie de la neige au site A, Groenland.

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 231 pp.

Legrand M. and Delmas R.J., 1984

The ionic balance of Antarctic snow : a 10-year detailed record.

Atmos. Envir., 18 (9), pp 1867-1874.

Legrand M., De Angelis M. and Delmas R.J., 1984

Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice.

Anal. Chim. Acta, 156, pp 181-192.

Legrand M., 1985

Chimie des neiges et glaces antarctiques : un reflet de l'environnement.

Thèse de doctorat d'état, Université Grenoble I, Publication n°478 du L.G.G.E., 439 p.

Legrand M. and Delmas R.J., 1986

Relative contributions of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow.

Tellus, 38B, pp 236-249.

Legrand M.R. and Delmas R.J., 1987

Experimental protocol for the chemical analysis of snow, firn and icecores.

Seasonal Snow covers - Physics, chemistry, hydrology, H.G. Jones and W.J. Orville Thomas (eds.), NATO ASI series, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, pp 222-254.

Legrand M.R. and Delmas R.J., 1988

Formation of HCl in the Antarctic atmosphere.

J. Geophys. Res., 93 (D6), pp 7153-7168.

Legrand M.R. and Kirchner S., 1988

Origins and variations of nitrate in south polar precipitation.

J. Geophys. Res., 95 (D4), pp 3493-3507.

Legrand M.R. and Saigne C., 1988

Formate, acetate and methanesulfonate measurements in antarctic ice : some geochemical implications.

Atmos. Envir., 22 (5), pp 1011-1017.

Legrand M., Feniet-Saigne C., Saltzman E.S. and Germain C., 1992

Spatial and temporal variations of methane sulfonic acid and non sea salt sulphate in antarctic ice.

J. Atmos. Chem., 14, pp 245-260.

Legrand M., De Angelis M., Staffelbach T., Neftel A. and, Stauffer B., 1992

Large perturbations of ammonium and organic acids content in the Summit Greenland icecore, fingerprint from forest fires?

Geophys. Res Lett., 19 (5), pp 473-475.

Legrand M., De Angelis M. and Maupetit F., 1993

In the field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) icecores using ion chromatography.

J. of Chrom., sous presse.

Lewin E.E., Fuglsang K. and Hansen, 1984

Preparation of diffusion denuder tubes for collection of ammonia or acidic gases. Equipment for coating and extraction.

Physico chemical behaviour of atmospheric pollutants, Proceedings of the third European Symposium, Varese (Italy) 10-12 April 1984.

Logan J.A., 1983

Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets.

J. Geophys. Res., 88 (C15), pp 10785-10807.

Martens C.S., Weselowski J.J., Harriss R.C. and Kaifer R., 1973

Chlorine loss from Puerto Rican and San Francisco Bay area marine aerosols.

J. Geophys. Res., 78, pp 8778-8792.

Marti J., Mauersberger K. and Hanson D., 1991

HCl dissolved in solid mixtures of nitric acid and ice : implications for the polar stratosphere.

Geophys. Res Lett., 18 (10), pp 1861-1864.

Maupetit F., 1992

Chimie de la neige de très haute altitude dans les Alpes françaises.

Thèse de Doctorat de l'Université Paris 7, 246 pp.

Mayewski P.A., Lyons W.B., Spencer M.J., Twickler M., Dansgaard W., Koci B., Davidson C.I. and Honrath R.E., 1986

Sulphate and nitrate concentrations from a south Greenland ice core.

Science, 232, pp 975-977.

Mayewski P.A., Spencer M.J., Lyons W.B. and Twickler M.S., 1987

Seasonal and spatial trends in south Greenland snow chemistry.

Atmos. Envir., 21 (4), pp863-869.

Mitchell D.L. and Lamb D., 1989

Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms.

J. Geophys. Res., 94 (D12), pp 14831-14840.

Mitra S.K., Barth S. and Pruppacher H.R., 1990

A laboratory study on the scavenging of SO₂ by snow crystals.

Atmos. Envir., 24A (9), pp 2307-2312.

Mosher B.W. and Jaffrezo J.L.J., 1993

Seasonal trends in aerosol chemistry at Dye 3, Greenland.

Atmos. Envir., sous presse.

Murcray D.G., Kyle T.G., Murcray F.H. and Williams W.J., 1969

Presence of HNO_3 in the upper atmosphere.

J. Opt. Soc Am., 59, pp 1131-1134.

Murphy D.M. and Fahey D.W., 1987

Mathematical treatment of the wall loss of a trace species in denuder and catalytic converter tubes.

Anal. Chem., 59, 2753-2759.

Neftel A., Beer J., Oeschger H., Zürcher F. and Finkel R.C., 1985

Sulphate and nitrate concentrations in snow from south Greenland 1895-1978.

Nature, 314, pp 611-613.

Neubauer J. and Heumann K.G., 1988

Nitrate trace determinations in snow and firn core samples of ice shelves at the Wedell sea, Antarctica.

Atmos. Envir., 22 (3), pp 537-545.

Norton R.B., Caroll M.A., Montzka D.D., Hübler G., Huebert B.J., Lee G., Warren W.W., Ridley B.A. and Walega J.G., 1992.

Measurements of nitric acid and aerosol nitrate at the Mauna Loa observatory during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment 1988.

J. Geophys. Res., 97 (D10), pp 10415-10425.

Oltmans S.J., Schnell R.C., Sheridan P.J., Peterson R.E., Li S.M., Winchester J.W., Tans P.P., Sturges W.T., Kahl J.D. and Barrie L.A., 1989

Seasonal surface ozone and filterable bromine relationship in the high Arctic.

Atmos. Envir., 23 (11), pp 2431-2441.

Payrissat M., Nicollin B. and Stangl H., 1984

La mesure en continu des sulfates par photométrie de flamme.

Physico chemical behaviour of atmospheric pollutants, Proceedings of the third European Symposium, Varese (Italy) 10-12 April 1984.

Penner J.E., Atherton C.S., Ghan S.J., Walton J.J. and Hameed S., 1991

Tropospheric nitrogen : a three dimensional study of sources, distributions, and deposition.

J. Geophys. Res., 96 (D1), pp 959-990.

Possanzini M., Febo A. and Liberti A., 1983

New design of a high performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants.

Atmos. Envir., 17 (12), pp 2605-2610.

Pruppacher H.R. and Klett, 1980

Microphysics of clouds and precipitation, D. Reidel publishing company, Dordrecht, 714 pages.

Putnins P., 1970

The climate of Greenland.

Climates of polar region, World survey climatology, volume 14, Orvig S. (ed.), Elsevier Publishing Company, pp 3-128.

Raatz W.E., 1991

The climatology and the meteorology of Arctic air pollution.

Pollution of the Arctic Atmosphere, W.T. Sturges (ed.), Elsevier Applied Science, pp 13-42.

Roberts J.M., 1990

The atmospheric chemistry of organic nitrates.

Atmos. Envir., 24A, pp 243-287.

Roberts J.M., Norton R.B., Goldan P.D. and Fehsenfeld F.C., 1987

Evaluation of the tungsten oxide denuder tube technique as a method for the measurement of low concentrations of nitric acid in the troposphere.

J. Atmos. Chem., 5, pp 217-238.

Rosenberg C., Winiwarter W., Gregori M., Pech G., Casensky V. and Puxbaum H., 1988

Determination of inorganic and organic volatile acids, NH_3 , particulate SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- in ambient air with an annular diffusion denuder system.

Fresenius Z. Anal. Chem., 331, pp 1-7.

Saigne C., Kirchner S. and Legrand M.R., 1987

Ion chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulfonate at very low levels in Antarctic ice.

Anal. Chim. Acta, 203, 11-21.

Sanak J., 1983

Recherches sur l'origine et les modes de transport des aérosols présents en Antarctique.

Thèse de doctorat d'état de l'université de Picardie, 253 pages.

Savoie D.L., Prospero J.M., Larsen R.J. and Saltzman E.S., 1992

Nitrogen and sulphur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides.

J. Atmos. Chem., 14, 181-204.

Sehmel G.A., 1980

Particles and gas dry deposition : a review.

Atmos. Envir., 14 (9), 983-1011.

Singh H.B., O'Hara D., Herlth D., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Gregory G.L., Sachse G.W., Blake D.R., Crutzen P.J. and Kanakidou M.A., 1992

Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate and other organic nitrates at high latitudes : possible sources and sinks.

J. Geophys. Res., 97 (D15), pp 16511-16522.

Spicer C.W., Howes J.E., Bishop T.A., Arnold L.H., Stevens R.K., 1982

Nitric acid measurement methods : an intercomparison.

Atmos. Envir., 16 (6), 1487-1500.

Stedman D.H. and Shetter R.E., 1983

The global budget of atmospheric nitrogen species.

Trace Atmospheric constituents, properties, transformations and fates, S.E.

Schwartz (ed), Wiley, New York, pp 411-454.

Talbot R.W., Vijgen A.S. and Harriss R.C., 1990

Problem and prospects for nylon and mist chamber technique.

J. Geophys. Res., 97 (D6), pp 7553-7561.

Talbot R.W., Vijgen A.S. and Harriss R.C., 1992

Soluble species in Arctic summer troposphere : acidic gases, aerosols and precipitation.

J. Geophys. Res., 97 (D15), pp 16531-16543.

Tanner R.L., Kelly T.J., Dezero D.A. and Forrest J., 1989

A comparison of filter, denuder, and real time chemiluminescence techniques for nitric acid determination in ambient air.

Atmos. Envir., 23 (10), pp 2213-2222.

Triplet J.P. et Roche G., 1986

Météorologie générale, édité par l'école nationale de météorologie.

Tuncel G., Aras N.K. and Zoller, W.H., 1989

Temporal variations and sources of elements in the South Pole atmosphere. 1. Non enriched and moderately enriched elements.

J. Geophys. Res., 94, pp 13025-13038.

Valdez M.P., Dawson G.A. and Bales R.C., 1989

Sulphur dioxide incorporation in ice depositing from the vapour.

J. Geophys. Res., 94 (D1), pp 1095-1103.

Vali G., 1985

Atmospheric ice nucleation : a review.

J. Rech. Atmos., 19 (2-3), pp 105-115.

Van Doren J.M., Watson L.R., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S. and Kolb C.E., 1990

Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3 , HCl and N_2O_5 by water droplets.

J. Phys. Chem., 94, pp 3265-3269.

Van Doren J.M., Watson L.R., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S. and Kolb C.E., 1991

Uptake of N_2O_5 and HNO_3 by aqueous sulphuric acid droplets.

J. Phys. Chem., 95, pp 1684-1689.

Vierkorn-Rudolph B., Bächmann K., Schwarz B. and Meixner F.X., 1984

Vertical profiles of hydrogen chloride in the troposphere.

J. Atmos. Chem., 2, 47-63.

Voldner E.C., Barrie L.A. and Sirois A., 1986

A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long range transport modelling in North America.

Atmos. Envir., 20 (11), pp 2101-2123.

Wagenbach D., Görlach, Moser K. and Münnich K.O., 1988

Coastal Antarctic aerosol : the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content.

Tellus, 40B, pp 426-436.

Warneck P., 1988

Chemistry of the natural atmosphere, R. Dmowska and J.R. Holton (ed), International Geophysics series, Academic Press, 757 pages.

Watson L.R., Van Doren J.M., Davidovits P., Worsnop D.R., Zahniser M.S. and Kolb C.E., 1990

Uptake of HCl molecules by aqueous sulphuric acid droplets as a function of acid concentration.

J. Geophys. Res., 95 (D5), pp 5631-5638.

Whitlow S., Mayewski P.A. and Dibb J.E., 1992

A comparison of major chemical species seasonal concentration and accumulation at the South Pole and Summit, Greenland.

Atmos. Envir., 26 A (11), pp 2045-2054.

Wilke C.R. and Lee C.Y., 1955

Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors.

Ind. Eng. Chem., 47 (6), pp 1253-1257.

Winiwarter W., 1989

A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders.

Atmos. Envir., 23 (9), pp 1997-2002.

Wofsy S.C., Sachse G.W., Gregory G.L., Blake D.R., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Barrick J.A., Harriss R.C., Talbot R.W., Shipman M.A., Browell E.V., Jacob D.J. and Logan J.A., 1992

Atmospheric chemistry in the Arctic and sub-Arctic : influence of natural fires, industrial emissions and stratospheric inputs.

J. Geophys. Res., 97 (D15), pp 16511-16522.

Wolff G.T., 1984

On the nature of nitrate in coarse continental aerosols.

Atmos. Envir., 18 (5), pp 977-981.

TABLE DES MATIERES**AVANT-PROPOS****INTRODUCTION**

1

CHAPITRE I : SITES DE PRELEVEMENTS

6

6

1. LE GROENLAND.

2. LA REGION DE SUMMIT.

7

3. CARACTERISTIQUES DU CAMP ATM.

8

3.1. Disposition du camp atmosphérique.

11

3.2. Notre système d'alimentation électrique.

13

3.3. Lignes de prélèvements atmosphériques.

16

3.4. Stratégie de prélèvements.

18

CHAPITRE II : TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES

20

21

1. INTRODUCTION.

2. CONDITIONS DE PRELEVEMENTS.

21

3. TECHNIQUE ANALYTIQUE : LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.

22

4. PRELEVEMENTS DE NEIGE.

24

4.1. Prélèvements en puits.

24

4.2. Prélèvements de neige fraîche et de neige âgée.

25

4.3. Problème de contaminations

25

4.3.1. Contamination par les gaz ambiants.

25

4.3.2. Contamination par les matériaux.

26

4.4. Analyse.

26

5. PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES.

30

5.1. Prélèvement de HNO₃ gazeux.

31

5.1.1. Revue des méthodes de prélèvements.

31

5.1.2. Prélèvements de HNO₃ par tubes dénudeurs

31

5.1.2.1. Principe et théorie.

31

5.1.2.2. Choix de l'enduit absorbant.

34

5.1.2.3. Dimensions et conditions de prélèvements des tubes dénudeurs.

35

5.1.2.4. Description des différents éléments composant la ligne dénudeurs.

38

5.1.2.5. Préparation des tubes dénudeurs.

39

5.1.2.6. Extraction des tubes dénudeurs.

41

5.1.2.7. Analyse des tubes dénudeurs.	42
5.1.3. Les prélèvements sur filtres Nylon.	45
5.1.3.1. Rétention d'acides par le Nylon.	45
5.1.3.2. Description du porte filtre multiétagé.	45
5.1.3.3. Préparation des filtres.	47
5.1.3.4. Extraction des filtres Nylon.	48
5.1.3.5. Analyse.	49
5.2. Prélèvement d'aérosols.	52
5.2.1. Filtres et porte filtres.	52
5.2.2. Contaminations.	53
5.2.3. Traitement des filtres au laboratoire.	54
5.2.4. Analyse des filtres Téflon.	56
6. CONCLUSION.	56
CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES INSTRUMENTS DE PRELEVEMENTS A ATM.	57
1. INCERTITUDES DES MESURES.	58
2. ETUDE DES PRELEVEMENTS GAZEUX.	60
2.1. Cas des tubes dénudeurs.	60
2.2. Cas des filtres Nylon.	69
2.3. Comparaisons des données HNO_3 dénudeurs et des données Nylon.	71
3. CONCLUSION.	73
CHAPITRE IV : ETUDE D'HNO_3 ET D'HCl DANS L'AIR ET DANS LA NEIGE DE SUMMIT	74
1. INTRODUCTION.	75
2. ETUDE D' HNO_3 ET D' HCl DANS LA TROPOSPHERE DE SUMMIT.	76
2.1. Résultats.	76
2.2. Interprétation des profils atmosphériques.	80
2.2.1. Echanges troposphère libre couche limite.	80
2.2.2. Fractionnement gaz aérosols.	82
3. ETUDE DU NITRATE ET DU CHLORE DANS LA NEIGE DE SUMMIT.	84
3.1. Neiges fraîches.	84
3.2. Neiges agées	85
3.3. Stabilité de Cl^- et de NO_3^- dans les couches du manteau neigeux.	86

3.4. Facteurs influençant l'incorporation d' HNO_3 et d' HCl dans la précipitation et dans le manteau neigeux.	89
3.4.1. Interactions à l'intérieur du nuage.	90
3.4.2. Lessivage d' HCl et d' HNO_3 par les cristaux de glace.	92
3.4.3. Influence du dépôt sec.	93
3.4.4. Influence du dépôt occulte.	95
3.4.5. Modification de la composition chimique dans le manteau neigeux de surface.	96
4. GEOCHIMIE DU NITRATE ET DU CHLORURE AUX HAUTES LATITUDES NORD.	97
4.1. Le nitrate.	97
4.1.1. Brefs rappels sur le cycle de l'azote.	97
4.1.2. Géochimie du nitrate aux latitudes nord.	97
4.2 Géochimie du chlore aux latitudes nord.	99
5. CONCLUSION.	100
CHAPITRE V : CONTRIBUTION DE L'AMMONIAC DANS LA NEUTRALISATION DE L'ACIDITE DE BRUIT DE FOND	101
1. INTRODUCTION.	102
2. PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES	103
3. ETUDE DU SULFATE ET DE L'AMMONIUM DANS LA PRECIPITATION DE SUMMIT.	106
3.1. Neiges fraîches	106
3.2. Neiges âgées.	107
3.3. Influence du dépôt sec	107
3.4. Influence du dépôt occulte.	107
3.5. Variations saisonnières.	110
4. ORIGINES DE L'AMMONIUM DETECTE DANS LA PRECIPITATION DE SUMMIT.	111
5. NEUTRALISATION DE L'ACIDITE DE BRUIT DE FOND ANTARCTIQUE.	114
6. CONCLUSION.	116
CONCLUSIONS	117
ANNEXES	120
BIBLIOGRAPHIE	137

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

1.1. Carte du Groenland.	9
1.2. Carte de la région de Summit.	9
1.3. Secteurs de vent à ATM, moyennes étés 87, 88, 89, 90, 91.	11
1.4. Plan de la station ATM.	12
1.5. Vue d'ensemble des panneaux solaires.	15
1.6. Circuit d'alimentation des pompes.	15
1.7. Vue de l'intérieur de notre tranchée.	16
1.8. Schéma du circuit pneumatique de nos lignes de prélèvements.	18

CHAPITRE II

2.1. Schéma de principe de la chromatographie ionique.	23
2.2. Chromatogramme obtenu avec une colonne CS10.	26
2.3. Chromatogramme obtenu avec une colonne AS5A.	27
2.4. Chromatogramme obtenu avec une colonne OMNIPAC PAK500.	28
2.5. Exemple de ligne de prélèvement avec des tubes dénudeurs.	32
2.6. Géométrie des tubes dénudeurs utilisés pendant ATM91.	35
2.7. Variations de l'efficacité en fonction de la température pour différents débits.	37
2.8. Connexion entre 2 tubes dénudeurs.	38
2.9. Porte filtre Millipore.	40
2.10. Ligne de séchage des dénudeurs.	41
2.11. Comparaison des surfaces obtenues pour un même étalon dans une matrice de fluor et dans l'eau.	42
2.12. Chromatogramme obtenu à l'aide d'une AS 4A dans une matrice de fluor.	44
2.13. Porte filtre Téflon.	46
2.14. Comparaison des surfaces obtenues pour un même étalon dans une matrice de carbonate et dans l'eau.	50
2.15. Chromatogramme obtenu avec une AS 4A.	51
2.16. Neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammonium (ATM90).	53
2.17. Intercomparaison des mesures du rapport molaire $\text{NH}_4^+/\text{exc SO}_4^{2-}$.	54

CHAPITRE III

- 3.1. Variations du rapport C_2/C_1 pour HCl et pour HNO_3 . 63
- 3.2. Variations de la température ($^{\circ}K$) et de l'humidité relative (%) en juillet et en août 1991. 66
- 3.3. Rapport pic de conductivité NaF sur nombre de moles totales d' HNO_3 et d'HCl en fonction du rapport des concentrations mesurées sur deux tubes dénudeurs placés en série. 67
- 3.4. Variations de la concentration mesurée sur le 2nd dénudeur en fonction de la concentration mesurée sur le 1^{er} pour HCl et HNO_3 . 68
- 3.5. Variations du rapport entre les concentrations mesurées sur deux filtres Nylon placés en série pendant la saison ATM91. 71
- 3.6. Comparaison entre les teneurs en HNO_3 mesurées sur les filtres Nylon et les tubes dénudeurs. 72
- 3.7. Variations du %diff au cours de ATM91. 73

CHAPITRE IV

- 4.1. Variations des teneurs atmosphériques en HNO_3 , HCl et ^{210}Pb pendant la campagne ATM91. 77
- 4.2. Variations de pNO_3^- et pCl^- pendant ATM91. 78
- 4.3. Variations du nitrate total et du chlore total en fonction de HNO_3 et HCl. 79
- 4.4. Variations du rapport Cl^-/Na^+ pendant ATM91. 80
- 4.5. Evolution de la couche de surface des suivis de puits de GRIP91 (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}). 87
- 4.6. Evolution de la couche de surface à ATM du 7.07.91 au 18.07.91 (Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-}). 88
- 4.7. Variations de Cl^- en fonction de NO_3^- sur les neiges de surface prélevées à GRIP et à ATM. 89
- 4.8. Lessivage des impuretés lors de la formation et lors de la sédimentation des cristaux de glace. 91
- 4.9. Cycle des NO_x dans la troposphère. 98

CHAPITRE V

- 5.1 Balance ionique de l'aérosol collecté à Summit en 1991 104
- 5.1 Variations du sulfate, de l'ammonium et du rapport $NH_4^+/nssSO_4^{2-}$ dans l'aérosol en 1991. 105
- 5.2 Variations du rapport R et des concentrations en NH_4^+ , SO_4^{2-} observées sur la neige de surface à GRIP après 4 chutes de neige. 108
- 5.3 Variations du rapport R et des concentrations en NH_4^+ , SO_4^{2-} observées sur la neige de surface d'ATM durant le mois de juillet 1991 109
- 5.4 Variations saisonnières de Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , R et Ca^{2+}/NH_4^+ sur la période 1983-1990. 112
- 5.5 Variations saisonnières de Ca^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} et R sur la période 1989-1991. 113

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

- 2.1. Chercheurs impliqués dans le programme ATM. 10

CHAPITRE II

- 2.1. Conditions d'analyse des anions et des cations sur les chromatographes DIONEX série 4000. 29
- 2.2. Gamme d'étalonnage, erreurs moyennes et limites de détection pour les espèces étudiées. 30
- 2.3. Valeur de B_n et b_n (d'après Winiwarter, 1989). 34
- 2.4. Exemples de revêtements et de méthodes d'analyse pour les prélèvements de HNO_3 . 35
- 2.5. Valeurs des coefficients de diffusion de HNO_3 et de HCl dans l'air sec. 36
- 2.6. Conditions d'analyse des tubes dénudeurs. 43
- 2.7. Paramètres d'étalonnage avec et sans matrice de fluor et valeurs de blancs des tubes. 43
- 2.8. Valeurs des blancs des filtres Nylasorb et limites de détection des prélèvements par filtres Nylon. 48
- 2.9. Conditions opératoires pour la détermination de NO_3^- dans les échantillons Nylon. 49
- 2.10. Paramètres d'étalonnage lors de l'analyse des filtres Nylon. 50

- 2.11. Blanc des filtres Zefluor (ng.cm^{-2} de filtre) avant le traitement à l'alcool. 52
- 2.12. Valeur du blanc sur les filtres Zefluor en ng/g (dans 10 ml). 55

CHAPITRE III

- 3.1. Concentrations en HNO_3 détectées sur les tubes dénudeurs durant ATM91. 61
- 3.2. Concentrations en HCl détectées sur les tubes dénudeurs durant ATM91. 62
- 3.3. Concentrations en Cl^- calculées à partir des résultats des porte filtres multiétiqués et concentrations mesurées sur les filtres Téflon intercalés sur la ligne dénudeur. 64
- 3.4. Concentrations et erreurs associées de l'acide nitrique collectées sur les filtres Nylon. 70

CHAPITRE IV

- 4.1. Valeurs du rapport $\text{HNO}_3/\text{pNO}_3^-$ dans la troposphère de bruit de fond. 83
- 4.2. Concentrations de NO_3^- et de Cl^- dans les neiges fraîches et les prélèvements atmosphériques correspondants. 84
- 4.3. Corrélation entre Cl^- et NO_3^- à la surface de la neige lors de différentes campagnes d'été au Groenland. 86
- 4.4. Comparaisons entre les valeurs de concentrations liées au dépôt sec et les concentrations mesurées dans la neige de surface à intervalle régulier. (10 heures) 95
- 4.5. Concentrations de Cl^- et de NO_3^- dans 4 échantillons de givre et dans les échantillons atmosphériques correspondants. 96
- 4.6. Sources des NO_x d'après Logan (1983) et Penner et al (1991) 98

CHAPITRE V

- 5.1. Concentrations du sulfate et de l'ammonium dans l'aérosol durant différentes campagnes d'été en régions arctiques. 104
- 5.2. Concentrations en ammonium, en sulfate et valeurs de R dans la précipitation et dans l'aérosol. 106
- 5.3. Sources de l'ammoniac atmosphériques (en TgN/an) 114

- 5.4. Concentrations de NH_4^+ et de nss SO_4^{2-} et valeur de R dans la neige et l'aérosol de l'Antarctique et du Groenland 115





ABSTRACT

The atmosphere of polar regions is a good place to study the impact of natural global phenomenon on the atmospheric environment. However, the lack of knowledge on the processes affecting the incorporation of chemical constituents is a limitation to the interpretation of the glaciochemical data from ice cores.

These study has been focused on the air snow relationship for nitrate, chloride and ammonium at Summit (Greenland). We show that it is possible to sample tropospheric acidic gases at Summit. We show that denuders tubes coated with sodium fluoride could be used to collect nitric acid and hydrochloric acid in Polar regions. The other method we used gives bad results under polar conditions (Nylon filters).

Our data of nitrate and chloride show these two compounds are in the gas phase at Summit. Study of fresh snow and snowpits show that HCl and HNO_3 are not incorporated with the same efficiency in snow flakes but they seem to have the similar behaviours at the snow surface of the polar ice sheet.

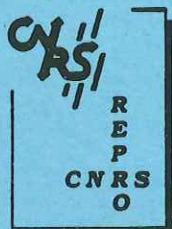
We have followed a strict procedure to avoid ammonium contamination of aerosol samples. We show that atmospheric information is well preserved in fresh snow and after snow metamorphism. So we think that the disagreement between aerosol and snow data reported in other studies is probably due to analytical artefacts.

RESUME

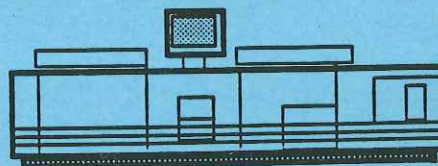
L'atmosphère des régions centrales des calottes polaires constitue un terrain privilégié pour appréhender la réponse de notre environnement atmosphérique à des phénomènes naturels globaux. Cependant, la méconnaissance des mécanismes régissant l'incorporation des impuretés dans la neige limite l'interprétation des paléodonnées chimiques extraites des carottes polaires en terme de composition chimique de l'atmosphère passée. Cette étude s'est focalisée sur le transfert air neige du nitrate, du chlore et de l'ammonium en région centrale du Groenland (Summit). Nous avons montré qu'il était possible de mesurer des espèces telles que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, présentes en été à l'état de traces gazeuses dans l'atmosphère de Summit. Nous avons montré la viabilité en régions polaires de la méthode de collecte par tubes dénudeurs enduits de fluorure de sodium. L'autre méthode de piégeage employée lors de nos prélèvements (filtres Nylon), montrait qu'elle n'était pas adaptée aux collectes effectuées en régions polaires.

Nos mesures de chlore et de nitrate ont démontré clairement que ces deux espèces étaient présentes en été sous forme gazeuse dans la troposphère de Summit. L'étude de suivis de puits et de neiges fraîches ont montré que ces deux espèces chimiques n'étaient pas incorporées avec la même efficacité au sein de la précipitation mais que leurs comportements étaient similaires une fois déposées sur le manteau neigeux.

Concernant l'ammonium présent à l'état de particule dans la troposphère de Summit, nous avons mis au point un protocole strict permettant d'effectuer des mesures correctes de cet aérosol. Nous montrons que le signal atmosphérique de l'ammonium n'est pas déformé lors de sa transcription par la précipitation et lors de l'évolution du manteau neigeux. Nous en avons déduit que la majeure partie des études atmosphériques de ces particules qui n'étaient pas cohérentes avec les mesures au sein du manteau neigeux étaient à revoir du fait de la difficulté de la mesure analytique de NH_4^+ .



Grenoble, avril 1993



Impression et finition réalisées sur Rank Xerox 5090,
au Service Reprographie du CNRS.